

# **Federbalkendynamik in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie**

## **Kumulative Dissertation**

**zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften**

**(Dr. rer. nat.)**

**dem**

**Fachbereich Chemie**

**der**

**Philipps-Universität Marburg**

**vorgelegt von**

**M. Sc. Stephan Bradler**

**geboren in Berlin**

**Marburg an der Lahn, April 2018**

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 30.05.2018 als Dissertation  
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. B. Roling

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Schirmeisen

Tag der mündlichen Prüfung: 08.08.2018

Hochschulkennziffer: 1180

## **Eigenständigkeitserklärung**

Hiermit versichre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
(Stephan Bradler)



# Vorwort

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von September 2015 bis März 2018 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. Bernhard Roling angefertigt. Die Ergebnisse dieser Forschung sind in den unten aufgelisteten Fachartikeln veröffentlicht. Diese kumulative Dissertation ist eine gekürzte Fassung, in der die wesentlichen Ergebnisse der Fachartikel zur elektrochemischen Verformungsmikroskopie zusammengefasst sind. Die vollständigen Artikel befinden sich im Anhang.

## Fachartikel zur elektrochemischen Verformungsmikroskopie

[1] Stephan Bradler, Stefan Renato Kachel, André Schirmeisen, Bernhard Roling: A theoretical model for the cantilever motion in contact-resonance atomic force microscopy and its application to phase calibration in piezoresponse force and electrochemical strain microscopy, *Journal of Applied Physics* **2016**, *120*, 165107.

[2] Valon Lushta, Stephan Bradler, Bernhard Roling, André Schirmeisen: Correlation between drive amplitude and resonance frequency in electrochemical strain microscopy: Influence of electrostatic forces, *Journal of Applied Physics* **2017**, *121*, 224302.

[3] Stephan Bradler, André Schirmeisen, Bernhard Roling: Amplitude quantification in contact-resonance-based voltage-modulated force spectroscopy, *Journal of Applied Physics* **2017**, *122*, 65106.

[4] Stephan Bradler, André Schirmeisen, Bernhard Roling: Piezoresponse force and electrochemical strain microscopy in dual AC resonance tracking mode: Analysis of tracking errors, *Journal of Applied Physics* **2018**, *123*, 035106.

**weitere Fachartikel (nicht Teil der kumulativen Dissertation)**

[5] Daniel Ebeling, Stephan Bradler, Bernhard Roling, André Schirmeisen: 3-Dimensional Structure of a Prototypical Ionic Liquid–Solid Interface: Ionic Crystal-Like Behavior Induced by Molecule–Substrate Interactions, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120 (22), 11947-11955.

[6] Nico Kaiser, Stephan Bradler, Christoph König, Bernhard Roling: In Situ Investigation of Mixed Ionic and Electronic Transport across Dense Lithium Peroxide Films, *Journal of the Electrochemical Society* **2017**, 164 (4), A744-A749.

# **Wissenschaftlicher Werdegang**

## **1997 – 2009: Schullaufbahn**

2009: Abitur (1,0) Dr. Wilhelm-Meyer-Gymnasium Braunschweig

## **2009 – 2015: Chemie-Studium**

2012: BSc Chemie (1,8) Philipps-Universität Marburg

Abschlussarbeit bei Prof. Dr. B. Roling (1,0):

„Bestimmung der Lithium-Überföhrungszahl des Elektrolyten LP30 durch potentiostatische Polarisierung - Identifizierung von Fehlerquellen und Möglichkeiten zur Eliminierung oder Korrektur“

2015: MSc Chemie (1,1) Philipps-Universität Marburg

Abschlussarbeit bei Prof. Dr. B. Roling (1,0):

„Quantitative measurements in electrochemical strain microscopy“

## **2015 – 2018: Promotion**

Philipps-Universität Marburg, FB Chemie, AG Prof. Dr. B. Roling





## **Danksagung**

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Dr. Bernhard Roling für die Möglichkeit bedanken, diese Dissertation durchzuführen. An seiner Betreuung schätze ich vor allem die mir eingeräumte Eigenständigkeit sowie die zuverlässige Unterstützung. Bei Bernhard Roling und Prof. Dr. André Schirmeisen möchte ich mich weiterhin für die Unterstützung bei der Veröffentlichung meiner Forschungsergebnisse und die Anfertigung der Gutachten bedanken. Ich danke auch Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für die Bereitschaft, Teil der Prüfungskommission zu sein.

Weiterhin möchte ich mich bei den Personen bedanken, mit denen ich gemeinsam geforscht habe. Dies umfasst meine Kollegen Valon Lushta, Nico Kaiser und Diemo Renz sowie die Kooperationspartner Daniel Ebeling und Sebastian Badur. Ebenso möchte ich mich bei allen Studenten bedanken, die unter meiner Anleitung mit mir geforscht haben: Jan Eckhardt, Philipp Wegner, Stefan Kachel, Viola Krein, Sandra Müller, Dennis Toborek und Victor Gunawan. Spezieller Dank gilt weiterhin der Elektronikwerkstatt des Fachbereichs Chemie sowie der Kundenbetreuung von Asylum Research.

Zum Schluss möchte ich mich bei all den Menschen bedanken, die dazu beigetragen haben, dass die Zeit meiner Promotion für mich sehr schön war. Dies betrifft vor allem meine Kollegen, aber selbstverständlich auch meine Freunde und Familie.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation .....	1
1.2 Grundlagen der Rastersondenmikroskopie .....	5
1.3 Rasterkraftmikroskopie in der Elektrochemie .....	7
<b>2. Stand der Forschung in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie.....</b>	<b>11</b>
2.1 Signalerzeugung .....	11
2.2 Resonanzanalyse.....	16
2.3 Experimentelle Methoden.....	20
2.4 Federbalkendynamik .....	24
2.5 Anwendungen .....	27
2.6 Eigene Vorarbeiten .....	28
<b>3. Zusammenfassung.....</b>	<b>31</b>
<b>4. Summary .....</b>	<b>35</b>
<b>5. Kumulativer Teil .....</b>	<b>38</b>
5.1 Ein theoretisches Modell für die Federbalkendynamik in der Kontaktresonanz- Rasterkraftmikroskopie und dessen Anwendung auf die Phasenkalibration in der Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie und der elektrochemischen Verformungsmikroskopie .....	38
5.2 Korrelation zwischen Anregungsamplitude und Resonanzfrequenz in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie: Einfluss elektrostatischer Kräfte .....	46
5.3 Amplitudenquantifizierung in Kontaktresonanz-basierter spannungsmodulierter Kraftspektroskopie.....	52
5.4 Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie und elektrochemische Verformungsmikroskopie im Dualfrequenz-Resonanzverfolgungs-Modus: Analyse von Verfolgungsfehlern .....	59
<b>6. Ausblick.....</b>	<b>65</b>
<b>Literatur .....</b>	<b>66</b>

<b>Anhang .....</b>	<b>71</b>
Veröffentlichung 1: Stephan Bradler, Stefan Renato Kachel, André Schirmeisen, Bernhard Roling, Journal of Applied Physics 2016, 120, 165107. ....	72
Veröffentlichung 2: Valon Lushta, Stephan Bradler, Bernhard Roling, André Schirmeisen, Journal of Applied Physics 2017, 121, 224302. ....	78
Veröffentlichung 3: Stephan Bradler, André Schirmeisen, Bernhard Roling, Journal of Applied Physics 2017, 122, 65106. ....	86
Veröffentlichung 4: Stephan Bradler, André Schirmeisen, Bernhard Roling, Journal of Applied Physics 2018, 123, 035106. ....	97

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	englischer Ausdruck	Bedeutung
AFM	<i>atomic force microscopy</i>	Rasterkraftmikroskopie
BE	<i>band excitation</i>	Bandanregung
DART	<i>dual AC resonance tracking</i>	Dualfrequenz-Resonanzverfolgung
DHO	<i>damped harmonic oscillator</i>	gedämpfter harmonischer Oszillator
ESM	<i>electrochemical strain microscopy</i>	Elektrochemische Verformungsmikroskopie
FORC	<i>first order reversal curve</i>	Reversible lineare Spannungsvariation
LIC-GC	<i>lithium ion conducting glass ceramic</i>	Lithiumionen leitende Glaskeramik
LMNO	<i>lithium manganese nickel oxide</i>	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$
PFM	<i>piezoresponse force microscopy</i>	Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie
PPLN	<i>periodically poled lithium niobate</i>	Periodisch gepoltes $\text{LiNbO}_3$
SS	<i>switching spectroscopy</i>	Wechelspektroskopie

## Formelsymbole

Symbol	Bedeutung
$\alpha$	Wellenzahl
$\beta$	Vegard-Koeffizient
$\gamma_1$	vertikaler Kontaktdämpfungskoeffizient
$\gamma_2$	longitudinaler Kontaktdämpfungskoeffizient
$\gamma_{DHO}$	Dämpfungskoeffizient (im DHO-Modell)
$\gamma_{ES}$	(effektiver) Elektrostriktionskoeffizient
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante
$\epsilon_r$	relative Permittivität
$\zeta$	Balkenwinkel
$\eta$	Luftdämpfungskoeffizient
$\eta_u$	Phänomenologischer Austauschkoefizient

Symbol	Bedeutung
$\theta$	Kontaktwinkel
$\lambda$	Formfaktor
$\mu$	Flexoelektrischer Koeffizient
$\nu$	Poissonzahl
$\varphi$	Phase der periodischen Auslenkung
$\varphi_{dr}$	Anregungsphase gemäß DHO-Modell
$\varphi_{exc}$	Phase zwischen Wechselspannung und periodischer Probenverformung bzw. elektrostatischer Kraft
$\varphi_{instr}$	instrumenteller Phasenfehler
$\varphi_{lever}$	Balkenphase
$\psi$	lokaler Probenwinkel
$\omega$	Kreisfrequenz
$A$	Amplitude der periodischen Auslenkung
$A_C$	Fläche
$A_{dr}$	Anregungsamplitude
$a$	Proportionalitätsfaktor
$a_G$	Gitterparameter
$\frac{dC}{dz}$	Kapazitätsgradient
$D$	Diffusionskoeffizient
$d$	Abstand zwischen Balken und Probe
$d_1$	vertikale Probenbewegung (Amplitude)
$d_2$	longitudinale Probenbewegung (Amplitude)
$d_3$	laterale Probenbewegung (Amplitude)
$E$	Elastizitätsmodul des Federbalkens
$F_{dr}$	Kraft (im DHO-Modell)
$F_{ES}$	Elektrostatische Kraft
$F_{lon}$	longitudinale Kraft (Amplitude)
$F_{vert}$	vertikale Kraft (Amplitude)
$f$	Frequenz
$\Delta f$	Frequenzbreite
$f_0$	lokale elektrostatische Kraft (Amplitude)
$f_1$	untere Anregungsfrequenz in DART
$f_2$	obere Anregungsfrequenz in DART

Symbol	Bedeutung
$f_{Exc}$	mittlere Anregungsfrequenz in DART
$f_{Res}$	Resonanzfrequenz
$H$	Spitzenhöhe
$I$	Flächenträgheitsmoment des Balkenquerschnitts
$k$	Federkonstante des Balkens
$k_1$	vertikale Kontaktsteifigkeit
$k_{1c}$	komplexer vertikaler Kontaktmechanikterm
$k_2$	longitudinale Kontaktsteifigkeit
$k_{2c}$	komplexer longitudinaler Kontaktmechanikterm
$k_{DHO}$	Federkonstante (im DHO-Modell)
$L$	Balkenlänge
$m$	Punktmasse (im DHO-Modell)
$m_L$	Balkenmasse
$m_T$	Spitzenmasse
$p$	Piezo-Koeffizient
$Q$	Verstärkungsfaktor
$q(x)$	nicht-lokale elektrostatische Kraft (Amplitude)
$Re$	Realteil des Messsignals
$s$	Sensitivität des Detektorsignals
$T, U, X$	Hilfsfunktionen
$t$	Zeit
$TE$	Verfolgungsfehler
$u$	Probenverformung unterhalb der Spitze
$\Delta V$	Spannung (zwischen Spitze und Probe)
$V_{AC}$	Wechselspannungsamplitude
$V_{DC}$	Gleichspannung
$V_{surf}$	Oberflächenpotential
$w$	Balkenbreite
$x$	Position entlang der Balkenachse
$x_{FE}$	Stoffmengenanteil pro Formeleinheit
$z$	Auslenkung im DHO-Modell
$z(x)$	Amplitude der Balkenauslenkung





# **1. Einleitung**

## **1.1 Motivation**

Eine der größten Herausforderungen der nahen Zukunft ist eine nachhaltige Energieversorgung.<sup>[7]</sup> Derzeit stellen Kohlenstoff-basierte Energieträger den Hauptanteil der Energieversorgung, diese haben aber einige Nachteile. Zum einen sind die Vorräte begrenzt und es wird davon ausgegangen, dass die Fördermengen von Erdöl und Erdgas in den nächsten Jahrzehnten ihr Maximum erreichen und danach zurückgehen werden.<sup>[8]</sup> Weiterhin wird bei deren Verbrennung Kohlenstoffdioxid erzeugt, das als Hauptverursacher der globalen Erwärmung gilt.<sup>[7]</sup> Zusätzlich ist der Abbau häufig umweltschädlich, insbesondere bei schwer zugänglichen Quellen. Auch aus politischer Sicht ist für viele Nationen eine geringere Abhängigkeit vom Import dieser Energierohstoffe wünschenswert.<sup>[7]</sup> Stattdessen sollen in Zukunft vermehrt erneuerbare Energien, wie beispielsweise Windkraft und Photovoltaik zum Einsatz kommen.<sup>[7]</sup> Diese Energieträger sind in ausreichender Menge vorhanden. Allein die globale Sonneneinstrahlung einer Stunde reicht, um den globalen Energiebedarf eines Jahres zu decken.<sup>[8]</sup> Weiterhin hat diese Energiegewinnung praktisch keine nachteiligen Auswirkungen auf Umwelt und Klima.

Bereits 2010 hat die damalige Bundesregierung beschlossen, die Treibhausgasemissionen bis 2050 um 80-95% gegenüber dem Wert von 1990 zu senken.<sup>[9]</sup> Dies soll unter anderem durch einen Ausbau der erneuerbaren Energien auf 80% der Stromerzeugung erreicht werden.<sup>[9]</sup> Zusätzlich sollen bis 2030 sechs Millionen Elektrofahrzeuge im Einsatz sein.<sup>[9]</sup> Auch global gibt es einen starken Trend hin zu erneuerbarer Energiegewinnung.<sup>[7]</sup> Da zwei Drittel der globalen Treibhausgasemissionen aus der Energiegewinnung stammen, ist das Pariser Klimaschutzabkommen im Wesentlichen ein Energieabkommen.<sup>[7]</sup> Bis 2040 sollen die erneuerbaren Energien 60% des globalen Bedarfs decken.<sup>[7]</sup>

Ein wesentliches Problem bei erneuerbaren Energien ist, dass die Gewinnung häufig an anderen Orten und zu anderen Zeiten als der Verbrauch erfolgt.<sup>[8]</sup> Daher muss diese Energie gespeichert werden. Insbesondere zum kurz- und mittelfristigen Lastausgleich sind elektrochemische Energiespeicher wie Batterien und Superkondensatoren geeignet.<sup>[8]</sup> Lithium-Ionen-Batterien

## 1. Einleitung

haben seit ihrer kommerziellen Einführung 1991 schon zu riesigen Fortschritten in mobilen Elektrogeräten geführt.<sup>[10]</sup> Neben stationärer Energiespeicherung sollen sie in Zukunft auch vermehrt in Elektroautos eingesetzt werden.<sup>[10]</sup> Um dem zukünftigen Bedarf gerecht zu werden, müssen Batterien einige Anforderungen erfüllen. Sie müssen günstig, zuverlässig, sicher und langlebig sein. Insbesondere für den Einsatz in Autos müssen sie zusätzlich eine hohe Energiedichte sowie schnelle Lade- und Entladezeiten aufweisen. Abbildung 1 zeigt das generelle Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Batterie.

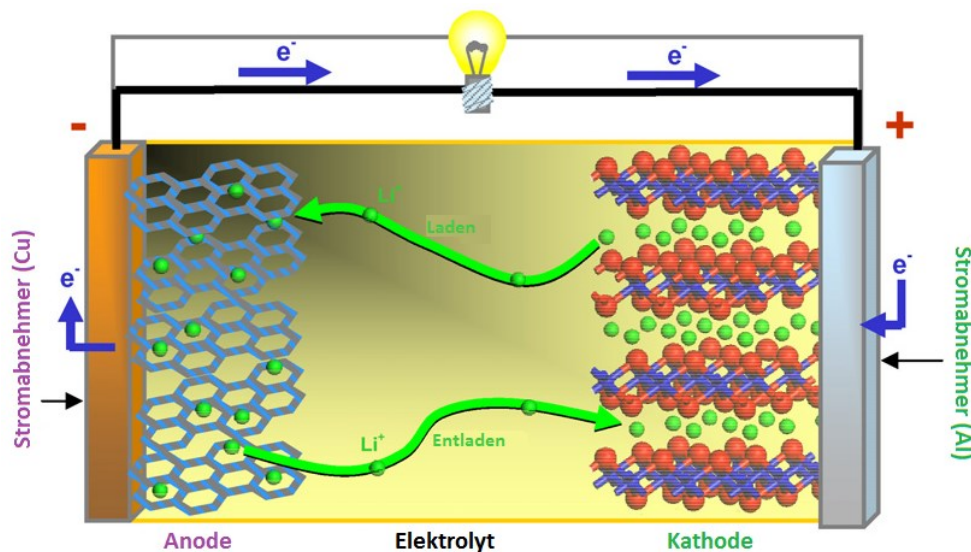


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie.

Abbildung modifiziert aus [11].

Im geladenen Zustand ist Lithium in der Anode (hier Graphit) interkaliert. Dies ist energetisch ungünstiger als wenn das Lithium in der Kathode (hier Lithiumcobaltoxid  $LiCoO_2$ ) eingelagert ist. Der Elektrolyt kann die  $Li^+$ -Ionen, nicht aber die zugehörigen Elektronen von der Anode zur Kathode transportieren. Werden Anode und Kathode über ihre Stromabnehmer elektrisch miteinander verbunden, können die Elektronen auf diesem Weg transportiert und die Batterie entladen werden. Die dabei freiwerdende Energie kann in Form von elektrischem Strom genutzt werden. Beim Laden wird von außen eine Spannung an die Stromabnehmer angelegt, die die Elektronen zur Anode zwingt. Die  $Li^+$ -Ionen bewegen sich entsprechend durch den Elektrolyten zur Anode.

## *1. Einleitung*

Bei der Entwicklung von Batterien gibt es einige Herausforderungen. Die Elektroden haben im geladenen Zustand deutlich unterschiedliche elektrische Potentiale, die der Batteriespannung entsprechen. Die eingesetzten Elektrolyte sind gegenüber mindestens einer der Elektroden elektrochemisch instabil und werden an deren Oberfläche zersetzt.<sup>[10][12]</sup> Idealerweise bildet sich hierbei eine Grenzschicht aus, die für  $\text{Li}^+$ -Ionen weiterhin durchlässig ist, aber Elektronen blockiert und damit eine weitere Zersetzung des Elektrolyten verhindert.<sup>[12]</sup> Weiterhin muss ein schneller  $\text{Li}^+$ -Transport im Elektrolyten und den Elektroden sowie ein schneller Elektronentransport in den Elektroden gewährleistet werden.<sup>[13]</sup> Ein zusätzliches Problem ist, dass die Elektroden bei der Interkalation ihr Volumen ändern, was zu mechanischen Spannungen führt und die Elektroden beschädigen kann.<sup>[12][14]</sup>

Wichtige Fortschritte konnten durch den Einsatz nanostrukturierter Elektrodenmaterialien erzielt werden. In kleineren Kristalliten sind die Transportwege kürzer und die mechanischen Spannungen durch Volumenänderungen bei der Interkalation können besser aufgefangen werden.<sup>[13]</sup> Um die Eigenschaften dieser Materialien besser verstehen zu können, müssen diese mit einer Ortsauflösung im Nanometerbereich gemessen werden.<sup>[15]</sup> Auch andere Prozesse wie die Ausbildung von Grenzschichten, Schäden durch mechanische Spannungen, Phasentransformationen und Dendritenwachstum werden von Materialeigenschaften auf der Nanoskala gesteuert.<sup>[14][16]</sup>

Eine Methode, um Ionentransport und andere elektrochemische Eigenschaften mit hervorragender Ortsauflösung messen zu können, ist die elektrochemische Verformungsmikroskopie, siehe Abbildung 2. Bei dieser Methode wird eine sehr feine Spitze mit einem Radius von ca. 10-100 nm über die Probe bewegt und eine Wechselspannung zwischen der Spitze und der Probe angelegt.<sup>[15]</sup> Dies führt zu periodischen Lithiumumverteilungen in der Probe und damit zu einer periodischen Volumenänderung. Diese regt den Federbalken, an dem die Spitze hängt, zum Schwingen an und diese Schwingung wird gemessen. Die Schwingung wird durch die Resonanz des Federbalkens verstärkt, sodass die Bewegung sehr weniger  $\text{Li}^+$ -Ionen verfolgt werden kann.<sup>[15]</sup>

## 1. Einleitung

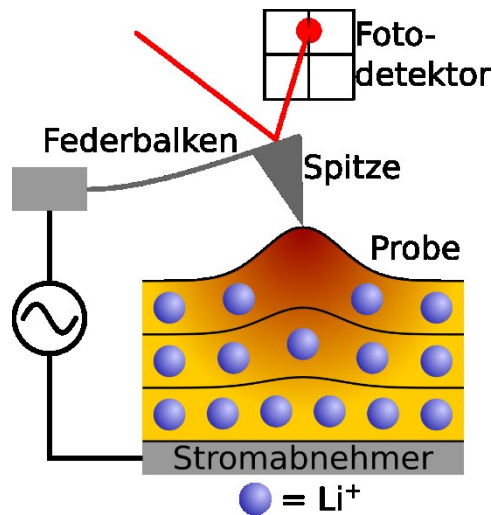


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Messprinzips in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie.

Die elektrochemische Verformungsmikroskopie wurde 2010 entwickelt und ist damit eine relativ neue Methode.<sup>[15]</sup> Die genaue Signalerzeugung ist sehr komplex und Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[15][17][18][19][20]</sup> So können neben der Probenverformung auch elektrostatische Kräfte auf die Spitze und den Federbalken zum gemessenen Signal beitragen. Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Dynamik der Federbalkenschwingung und den sich daraus ergebenden Möglichkeiten zur Quantifizierung des Messsignals und zur Unterscheidung der verschiedenen Signalbeiträge.

Die Dynamik der Federbalkenschwingung, insbesondere in der Kontaktresonanz, ist auch für andere Methoden relevant. Die Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie ist experimentell identisch mit der elektrochemischen Verformungsmikroskopie, allerdings wird die Probenverformung hier durch den inversen piezoelektrischen Effekt erzeugt.<sup>[21]</sup> Mit dieser Methode können Ferroelektrika untersucht werden, die beispielsweise in der Datenspeicherung und Messtechnik eingesetzt werden.<sup>[22][23]</sup> Die Datenspeicherkapazitäten von Computern haben sich über die letzten Jahrzehnte etwa alle 18 Monate verdoppelt, was im Wesentlichen auf die Miniaturisierung in der Halbleitertechnik zurückzuführen ist.<sup>[13]</sup> Entscheidend hierfür war die Entwicklung von Messmethoden zum Verständnis der Prozesse auf der Mikroskala.<sup>[14][24]</sup> Da die Halbleitertechnik inzwischen an ihre physikalischen Grenzen stößt, werden in Zukunft andere Materialien wie Ferroelektrika benötigt, die noch kompaktere Datenspeicherung erlauben.<sup>[23]</sup> Genau wie in der Halbleitertechnik und der Batterieforschung wird der entscheidende Schritt sein, Messmethoden zu entwickeln, mit denen diese Materialien mit

## 1. Einleitung

möglichst guter Ortsauflösung quantitativ charakterisiert werden können.<sup>[23]</sup> Dies gilt auch für viele andere Bereiche wie Bioelektronik, Katalyse, Korrosion, Funktionsmaterialien und Sensorik.<sup>[22][25]</sup> Entsprechend werden Rastersondenmikroskopie-Methoden immer mehr eingesetzt, wobei beispielsweise die akustische Rasterkraftmikroskopie,<sup>[26]</sup> die piezomagnetische Rasterkraftmikroskopie<sup>[27]</sup> und die thermo-ionische Rasterkraftmikroskopie<sup>[28]</sup> ebenfalls die Kontaktresonanz ausnutzen und die in dieser Dissertation erhaltenen Ergebnisse verwenden können.

## 1.2 Grundlagen der Rastersondenmikroskopie

Unter dem Begriff Rastersondenmikroskopie werden mehrere Methoden zur Abbildung von Oberflächen zusammengefasst. Bei diesen Methoden wird eine feine Spitze, die an einem Federbalken hängt, in einem Raster über eine Probe bewegt, siehe Abbildung 3.

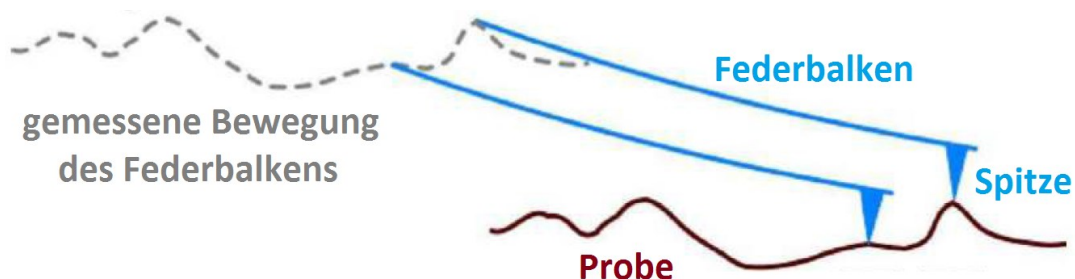


Abbildung 3: Prinzip der topographischen Abbildung in der Rastersondenmikroskopie.

Die erste dieser Methoden war die Rastertunnelmikroskopie, die im Jahre 1981 entwickelt wurde.<sup>[29]</sup> Hierbei wird ein Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe gemessen. Dieser Tunnelstrom ist extrem kurzreichweitig und stark abstandsabhängig.<sup>[29]</sup> Die Höhe der Spitze wird beim Rastern so geregelt, dass ein konstanter Tunnelstrom gemessen wird, was einem konstanten Abstand zwischen Spitze und Probe entspricht. Dadurch folgt die Bewegung der Spitze dem Oberflächenprofil und die Topographie der Probe wird abgebildet.<sup>[30]</sup> Durch die extrem kurze Reichweite des Tunnelstroms wurde direkt eine Abbildung mit atomarer Auflösung erreicht. Auf diese Weise konnte die 7x7-Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche

## 1. Einleitung

nachgewiesen werden, was zu diesem Zeitpunkt eine viel diskutierte Fragestellung war.<sup>[31]</sup> Für die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie wurde Gerd Binnig und Heinrich Rohrer bereits 1986 der Nobelpreis in Physik verliehen (gemeinsam mit Ernst Ruska für die Elektronenmikroskopie).

Ein Nachteil der Rastertunnelmikroskopie ist, dass diese nur bei elektrisch leitfähigen Proben eingesetzt werden kann. Daher wird häufiger die Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) verwendet, die auf atomaren Kräften zwischen Spitze und Probe basiert.<sup>[32]</sup> Diese Kräfte führen zu einer Verbiegung des Federbalkens, was meist über die Ablenkung eines Laserstrahls von der Rückseite des Federbalkens detektiert wird.<sup>[33]</sup> Je nachdem, in welchem Winkel der Laserstrahl reflektiert wird, fällt er zu unterschiedlichen Anteilen auf die oberen und unteren Bereiche einer 4-teiligen Photodiode. Die Differenz dieser Bereiche ist das Messsignal und direkt proportional zur Durchbiegung des Federbalkens. Wie diese Durchbiegung vom Abstand zwischen Federbalken und Probe abhängt, ist in Abbildung 4 anhand einer Kraft-Abstands-Kurve dargestellt.

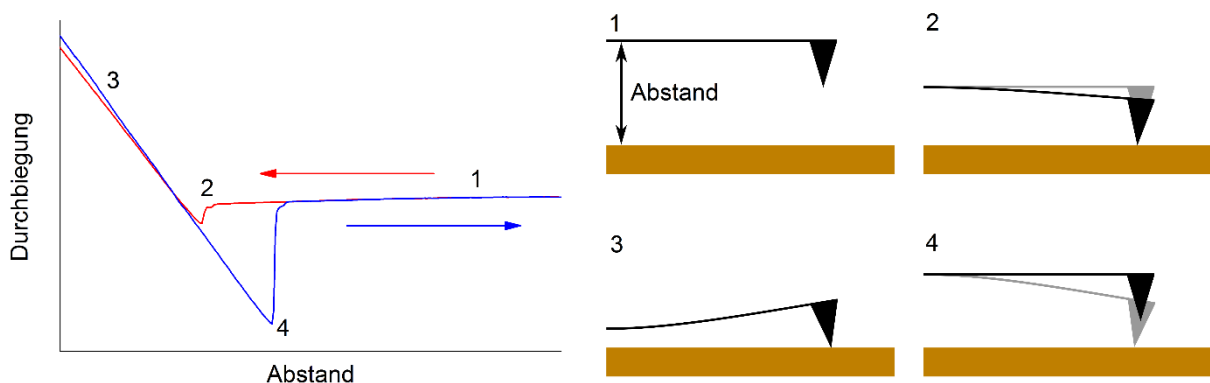


Abbildung 4: Durchbiegung als Funktion des Abstands zwischen Federbalken und Probe während einer Kraft-Abstands-Kurve. Rot: Annäherung der Spitze, blau: Zurückziehen der Spitze.

Bei großen Abständen (1) wirken praktisch keine Kräfte auf den Federbalken. Wird die Spitze nun an die Probe angenähert, wirken zunächst attraktive Van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Kräfte.<sup>[33]</sup> Der Federbalken biegt sich immer mehr durch, wodurch sich die Spitze weiter an die Probe annähert, was die attraktiven Kräfte noch verstärkt. Bei einem kritischen Abstand (2) führt dies dazu, dass die Spitze schlagartig in Kontakt mit der Probe

## *1. Einleitung*

springt. Im Kontakt wirken in Gegenwart von Wasser zusätzlich attraktive Kapillarkräfte. Da die Probe nur begrenzt verformbar ist, führt eine weitere Annäherung zu einer positiven Durchbiegung des Federbalkens (linearer Anstieg um Punkt 3). Die Steigung des Durchbiegungssignals als Funktion des Abstands ist die statische Sensitivität des Federbalkens, die auf diese Weise ermittelt wird. Wird der Federbalken nun wieder zurückgezogen, bleibt die Spitze zunächst in Kontakt mit der Probe, da die attraktiven Kräfte im Kontakt sehr stark sind. Erst wenn diese nicht mehr ausreichen, um den Federbalken durchzubiegen, reißt der Kontakt schlagartig ab (4). Im Bereich zwischen den Punkten (2) und (4) ist das System daher bistabil.<sup>[33]</sup>

Bei AFM-Messungen im Kontaktmodus wird die Durchbiegung des Federbalkens konstant gehalten, beispielsweise bei Punkt (3) in Abbildung 4. Dies entspricht einer konstanten Auflagekraft, daher bildet die Bewegung der Spitze die Topographie der Probe ab. Bei dynamischen AFM-Messungen wird der Federbalken leicht oberhalb der Probe in Schwingung versetzt. Durch Kräfte zwischen Spitze und Probe, beispielsweise bei wiederholtem Auftippen der Spitze, ändern sich die Schwingungsamplitude und Schwingungsfrequenz. Indem eine dieser beiden Größen konstant gehalten wird, kann auch hier ein konstanter Abstand zwischen Spitze und Probe eingestellt werden.<sup>[34]</sup>

Die Rasterkraftmikroskopie hat häufig eine schlechtere Auflösung als die Rastertunnelmikroskopie, aber immer noch eine deutlich bessere Auflösung als die optische Mikroskopie. Weiterhin sind AFM-basierte Methoden extrem vielseitig, da parallel zur Topographie auch mechanische, elektrische, magnetische, chemische und spektroskopische Eigenschaften der Probe gemessen werden können.

### **1.3 Rasterkraftmikroskopie in der Elektrochemie**

Die direkteste Anwendungsmöglichkeit der Rasterkraftmikroskopie in der Elektrochemie ist die topographische Abbildung von Elektroden und anderen Materialien. Durch AFM-Messungen vor und nach elektrochemischen Prozessen, wie etwa Zyklisierungen, können Änderungen in der Morphologie oder die Ausbildung von Grenzschichten sichtbar gemacht werden. So ist es beispielsweise auch möglich, die Schichtdicke des Entladeprodukts

## 1. Einleitung

Lithiumperoxid  $\text{Li}_2\text{O}_2$  auf der Kathode einer Lithium-Sauerstoff-Batterie zu bestimmen und in Kombination mit Impedanzspektroskopie-Messungen den Ladungstransport durch diese Schicht aufzuklären.<sup>[6]</sup> Es können auch drei-dimensionale Grenzstrukturen von ionischen Flüssigkeiten an Festkörperelektroden abgebildet werden.<sup>[5]</sup> In geeigneten Messzellen können topographische Änderungen während einer elektrochemischen Umsetzung in-situ gemessen werden.<sup>[35]</sup>

In vielen Fällen wird auch die AFM-Spitze selbst als Elektrode verwendet. Wird eine Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt und der Strom gemessen, kann eine lokale Leitfähigkeit der Probe bestimmt werden.<sup>[36]</sup> Hierzu wird normalerweise eine Wechselspannung angelegt, um die Probe nicht zu verändern. Es muss aber beachtet werden, dass die gemessene Leitfähigkeit nicht nur von der spezifischen Leitfähigkeit der Probe abhängt, sondern auch von der Leitfähigkeit der Spitze und insbesondere von der Geometrie des Kontakts zwischen Spitze und Probe.<sup>[37]</sup> Um in solchen Messungen eine definierte Kontaktfläche zu erhalten, können mit der AFM-Spitze gezielt Metallpartikel auf Ionenleitern erzeugt werden.<sup>[38]</sup> Die Erzeugung der Metallpartikel selbst hängt von der Probe ab und kann daher auch direkt zur Charakterisierung verwendet werden, insbesondere wenn der gemessene Faradaysche Strom mit der Änderung der Topographie korreliert wird.<sup>[39]</sup> Auf Gemischtleitern führt das Anlegen einer Spannung zu einer Änderung der lokalen Zusammensetzung, was über eine Änderung des Widerstands verfolgt werden kann. So ist es möglich, gezielt Domänen mit bestimmten Widerständen zu erzeugen.<sup>[40][41]</sup>

Neben einem Strom können auch elektrostatische Kräfte gemessen werden. Die elektrostatische Kraft  $F_{ES}$  auf den Federbalken und die Spitze ist durch den Kapazitätsgradienten  $\frac{dC}{dz}$  und das Quadrat der Potentialdifferenz  $\Delta V$  zur Probe und gegeben:

$$F_{ES} = \frac{1}{2} * \frac{dC}{dz} * \Delta V^2 \quad (1)$$

Die Potentialdifferenz zwischen Federbalken/Spitze und Probe ist die Summe aus einer angelegten Gleichspannung  $V_{DC}$ , einer angelegten Wechselspannung mit Amplitude  $V_{AC}$  und Kreisfrequenz  $\omega$  sowie dem Oberflächenpotential der Probe  $V_{surf}$ :

$$\Delta V = V_{DC} + V_{AC} * \cos(\omega t) - V_{surf} \quad (2)$$



## 1. Einleitung

Das Signal ist entsprechend von der Zeit  $t$  abhängig und hat eine Frequenz  $f$  von  $\frac{\omega}{2\pi}$ . Wird die Schwingung bei der Kreisfrequenz  $\omega$  gemessen, so ist die Kraft  $F_{ES}(\omega)$  proportional zum Kapazitätsgradienten und zur Differenz zwischen  $V_{DC}$  und  $V_{surf}$ :

$$F_{ES}(\omega) = \frac{dC}{dz} * (V_{DC} - V_{surf}) * V_{AC} * \cos(\omega t) \quad (3)$$

Dieser Zusammenhang wird bei der Rasterkelvinmikroskopie ausgenutzt, um das Oberflächenpotential zu bestimmen.<sup>[42]</sup> Bei dieser Methode wird die Spitze etwa 10-100 nm oberhalb der Probe platziert.<sup>[43][44][45]</sup> An den Federbalken wird eine Wechselspannung bei seiner Resonanzfrequenz angelegt, wodurch er durch elektrostatische Kräfte zum Schwingen angeregt wird. Nun wird  $V_{DC}$  so variiert, dass das Signal minimal wird, also  $V_{DC} = V_{surf}$  gilt. Die angelegte Gleichspannung gibt dann direkt das lokale Oberflächenpotential der Probe.

Eine weitere Methode ist die elektrostatische Kraftspektroskopie in der Zeitdomäne.<sup>[46][47]</sup> Hierbei wird die Spitze einige nm oberhalb eines Ionenleiters platziert und eine Spannung angelegt, wodurch sich in der Probe direkt unterhalb der Spitze eine Doppelschicht ausbildet. Die Bildung der Doppelschicht und die dadurch erzeugte Änderung der elektrostatischen Kraft werden über die Änderung der Resonanzfrequenz des Federbalkens verfolgt. Über die Zeitkonstante dieses Prozesses kann anschließend die lokale Leitfähigkeit bestimmt werden.<sup>[46][47]</sup>

Neben dem Strom und elektrostatischen Kräften kann auch eine Probenverformung gemessen werden. Dies wurde zuerst für piezoelektrische Materialien durchgeführt, die sich bei Anlegen einer Spannung aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts verformen.<sup>[21]</sup> Die Spitze wird in Kontakt mit der Probe gebracht und es wird eine Wechselspannung angelegt, wodurch sich die Probenoberfläche periodisch verformt. Diese Verformung regt den Federbalken zum Schwingen an, was als dynamisches Signal zusätzlich zur statischen Durchbiegung detektiert wird. Durch Messung bei der Kontaktresonanzfrequenz des Federbalkens kann das Signal zusätzlich verstärkt werden. In der elektrochemischen Verformungsmikroskopie wird die Probenverformung durch eine Änderung der lokalen Materialzusammensetzung erzeugt. Entsprechend können direkt Informationen über die lokale chemische Diffusion mit hervorragender Auflösung erhalten werden. Die entstehende Probenverformung ist nur wenige pm groß, kann aber dank der Resonanzverstärkung gemessen werden.<sup>[15]</sup> Bei einer weiteren Methode, der thermo-ionischen Rasterkraftmikroskopie, wird keine Wechselspannung an die Spitze angelegt, sondern die Spitze wird periodisch geheizt.<sup>[28]</sup> Die Temperaturänderung

## *1. Einleitung*

erzeugt Spannungen im Material, die zu einer Ionenbewegung führen. Die daraus resultierende Probenverformung wird auch hier gemessen. Um die Verformung durch Ionenbewegung von der Verformung durch die Temperaturänderung zu unterscheiden, wird die Balkenschwingung bei verschiedenen Vielfachen der Anregungsfrequenz gemessen.

## 2. Stand der Forschung in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie

### 2.1 Signalerzeugung

In der elektrochemischen Verformungsmikroskopie (*electrochemical strain microscopy*, ESM) wird an die AFM-Spitze eine Wechselspannung mit der Kreisfrequenz  $\omega$  angelegt. Dies führt zu periodischen Konzentrationsänderungen in der Probe unterhalb der Spitze. Damit ändert sich auch das molare Volumen der Probe, was zu einer Probenverformung führt.<sup>[15]</sup> Diese Verformung wird als Vegard-Verformung bezeichnet und in der Regel ebenfalls bei der Kreisfrequenz  $\omega$  gemessen. Der Vegard-Koeffizient  $\beta$  beschreibt die Änderung eines Gitterparameters  $a_G$  mit der Änderung des Stoffmengenanteils  $x_{FE}$  pro Formeleinheit der Verbindung.<sup>[48]</sup>

$$\beta = \frac{1}{a_G} * \frac{da_G}{dx_{FE}} \quad (4)$$

Allgemein kann  $\beta$  als effektive und empirische Größe benutzt werden. Die Änderung der Gitterparameter, oder allgemein des molaren Volumens, führt zu Verspannungen und Verformungen im Material.<sup>[49]</sup> Gemessen wird hierbei die Auslenkung der Probe direkt unterhalb der Spitze.<sup>[15]</sup> Entscheidend sind hierfür die Materialeigenschaften und der Transportprozess. Zunächst muss zwischen einem Ionen-durchlässigen und einem Ionen-blockierenden Kontakt unterschieden werden.<sup>[48]</sup> Die AFM-Spitze selbst ist Ionen-blockierend, allerdings bildet sich bei Messungen an Luft ein Wassermeniskus aus, der als Ionenreservoir dient, womit der Kontakt bis zu einem gewissen Grad Ionen-durchlässig wird, siehe Abbildung 5.

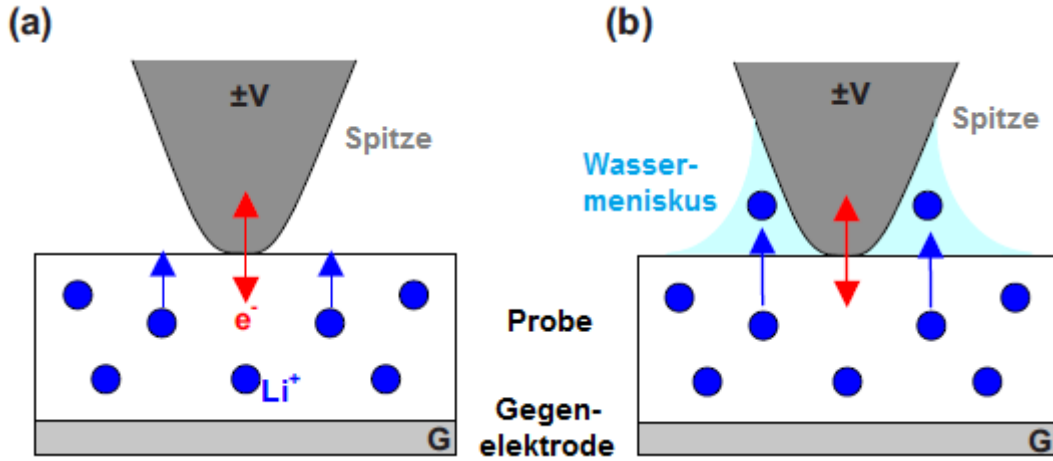


Abbildung 5: Darstellung des Kontakts zwischen Spitze und Probe. a) Ionen-blockierender Kontakt, b) Ionen-durchlässiger Kontakt durch Ausbildung eines Wassermeniskus. Abbildung modifiziert aus [48].

Ist der Kontakt Ionen-blockierend, fällt die Spannung in der Probe ab und führt dort zu Ionentransport durch Migration und Diffusion.<sup>[49]</sup> Hierbei ist zu beachten, dass ein Teil der Spannung auch durch Kontaktwiderstände direkt im Kontakt abfallen kann. In der Literatur wird häufiger der Fall diskutiert, dass ein Ionen-durchlässiger Kontakt vorliegt.<sup>[15]</sup> Die angelegte Wechselspannung fällt im Kontakt ab und führt dazu, dass sich die Lithiumkonzentration in der Probe direkt unterhalb der Spitze ändert. Die Ionen werden hierbei zwischen Probe und Wassermeniskus, die zugehörigen Elektronen zwischen Probe und Spitze ausgetauscht. Es muss beachtet werden, dass die chemische Kapazität des Wassermeniskus sehr gering ist, weshalb hiermit nur kleine periodische Schwankungen des Lithiumgehalts erklärt werden können, nicht jedoch langreichweitige Diffusion. Die veränderte Lithiumkonzentration in der Probe unterhalb der Spitze führt zu chemischer Lithiumdiffusion im Material. Ist die elektronische Leitfähigkeit der Probe deutlich höher als die ionische, ist diese Diffusion durch den Diffusionskoeffizienten  $D$  der Ionen limitiert. Für diesen diffusionskontrollierten Fall mit definierter Konzentration unterhalb der Spitze ergibt sich folgender Ausdruck für die Probenverformung  $u$  unterhalb der Spitze:<sup>[15]</sup>

$$u = 2 * (1 + \nu) * \beta * \frac{V_{AC}}{\sqrt{\omega}} * \frac{\sqrt{D}}{\eta_u} \quad (5)$$

## 2. Stand der Forschung in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie

Hier ist  $\nu$  die Poissonzahl der Probe und  $\eta_u$  ein phänomenologischer Austauschkoefizient, der den linearen Zusammenhang zwischen angelegtem Feld und chemischem Potential beschreibt.<sup>[15][48]</sup>

Es muss beachtet werden, dass es sich hier um theoretische Betrachtungen handelt, die unter anderem auf linearen Näherungen und Kontinuumsmodellen basieren.<sup>[48][49]</sup> Die linearen Näherungen sind allerdings bei den oft recht hohen angelegten Spannungen nicht mehr gültig. Zusätzlich können bei der sehr hohen Messfrequenz oft keine Reaktionen mehr stattfinden.<sup>[15]</sup> Auch die Transportwege werden sehr kurz und die Kontinuumsmodelle sind vermutlich nicht mehr gültig.<sup>[48]</sup> In der Literatur wird daher noch diskutiert, wie genau Reaktion, Diffusion und Migration zu einer Materialverformung führen.<sup>[17]</sup>

Neben der beschriebenen Vegard-Verformung gibt es auch noch andere Mechanismen, wie eine Spannung eine Materialverformung erzeugt. Analog zur Ionenkonzentration führt auch eine Änderung in der Elektronendichte zu einer Änderung der Gitterkonstante. Dieser Effekt wird als Deformationspotential bezeichnet und ist normalerweise deutlich schwächer als die Vegard-Verformung.

Beim inversen piezoelektrischen Effekt ist die Verformung direkt proportional zur Spannung, was sich mit dem Piezo-Koeffizient  $p$  beschreiben lässt:<sup>[18]</sup>

$$u = p * \Delta V \quad (6)$$

Dieser Effekt tritt in Ferroelektrika und anderen piezoelektrischen Materialien auf und führt oft zu starken Materialverformungen. Voraussetzung ist ein permanentes Dipolmoment im Material, daher wird dies nie für inversionssymmetrische Materialien beobachtet.

Beim flexoelektrischen Effekt ist die Spannung proportional zum Verformungsgradienten, ausgedrückt über den flexoelektrischen Koeffizienten  $\mu$ :

$$\mu * \nabla u = \Delta V \quad (7)$$

Der flexoelektrische Effekt ist normalerweise deutlich schwächer als die Vegard-Verformung. Im diffusionslimitierten Fall zeigt er eine Spannungsabhängigkeit analog zur Vegard-Verformung. Daher ist der flexoelektrische Effekt in experimentell bestimmten effektiven Vegard-Koeffizienten vermutlich bereits enthalten.<sup>[18]</sup>

## 2. Stand der Forschung in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie

Ein letzter Beitrag ist die Elektrostriktion. Hier ist die Verformung proportional zum Quadrat der Spannung, beschrieben über einen effektiven Elektrostriktionskoeffizienten  $\gamma_{ES}$ :

$$u = \gamma_{ES} * \Delta V^2 \quad (8)$$

Dies ist mathematisch analog zur elektrostatischen Kraft. Für eine rein periodische Spannung ( $\Delta V = V_{AC} * \cos(\omega t)$ ) wird daher kein Signal bei der Kreisfrequenz  $\omega$  erwartet. Durch eine Polarisation des Materials bei Anlegen einer Gleichspannung zusätzlich zur Wechselspannung kann allerdings auch bei  $\omega$  ein Signalbeitrag durch Elektrostriktion entstehen.

Die bisher beschriebenen Mechanismen führen zu einer Materialverformung der Probe, was den Federbalken zum Schwingen anregt. Diese Materialverformung ist grundsätzlich dreidimensional, bei isotropen Materialien allerdings rotationssymmetrisch und damit unter der Spitze nur vertikal.

Neben diesen elektromechanischen Beiträgen wird der Federbalken allerdings auch durch elektrostatische Kräfte zum Schwingen angeregt, was ebenfalls zum gemessenen Signal beiträgt. Der allgemeine Ausdruck für die elektrostatische Kraft wurde bereits in Gleichung (2) eingeführt, die ausmultipliziert wie folgt aussieht:

$$F_{ES} = \frac{1}{2} * \frac{dC}{dz} * \left[ \begin{aligned} &(V_{DC} - V_{surf})^2 + \frac{1}{2} * V_{AC}^2 \\ &+ 2 * (V_{DC} - V_{surf}) * V_{AC} * \cos(\omega t) \\ &+ \frac{1}{2} * V_{AC}^2 * \cos(2\omega t) \end{aligned} \right] \quad (9)$$

Der obere Term führt zu einer statischen Kraft, der mittlere Term regt eine Schwingung bei der Kreisfrequenz  $\omega$  an (siehe auch Gleichung (3)) und der untere Term bei der Kreisfrequenz  $2\omega$ . Der Kapazitätsgradient hängt von der Geometrie der beteiligten Körper ab. Für einen Plattenkondensator gilt allgemein:

$$\left. \frac{dC}{dz} \right|_{z=d} = - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A_C}{d^2} \quad (10)$$

Hier ist  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $\varepsilon_r$  die relative Permittivität des Mediums,  $A_C$  die Fläche und  $d$  der Abstand. Mit dieser Überlegung kann die elektrostatische Kraft auf verschiedene Teile des Federbalkens abgeschätzt werden, wie in Abbildung 6 dargestellt.

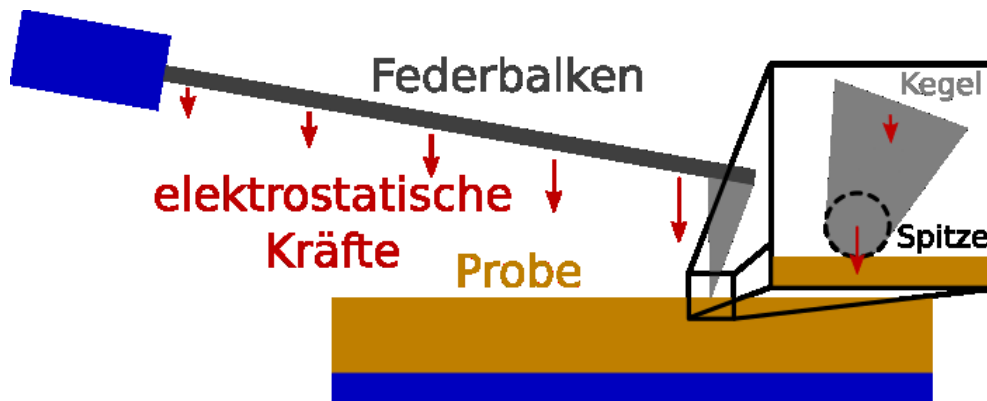


Abbildung 6: Elektrostatische Kräfte auf den Federbalken, den Kegel und die Spitze.

Der Federbalken selbst hat eine sehr große Fläche, allerdings auch einen großen Abstand zur Probe. Elektrostatische Kräfte auf den Balken spielen prinzipiell eine wichtige Rolle und können aus geometrischen Überlegungen gut abgeschätzt werden. Die Spitze ist wesentlich kleiner, dafür ist der Abstand zur Probe deutlich geringer. Für sehr kleine Abstände wird dieser Beitrag häufig größer als die Kraft auf den Federbalken. Daher wird beispielsweise in der Rasterkelvinmikroskopie die Spitze möglichst nah an die Probe gebracht, um eine gute Ortsauflösung zu erhalten. Die elektrochemische Verformungsmikroskopie wird im Kontaktmodus durchgeführt. Als effektiver Abstand muss hier die Distanz betrachtet werden, über die die Spannung abfällt. Für einen Abstand von 0 wäre die Kraft sonst unendlich. Aus Simulationen kann allerdings erhalten werden, dass auch für einen endlichen effektiven Abstand im Kontakt nur die vordersten Teile der Spitze einen signifikanten Beitrag leisten.<sup>[20]</sup> Der kegelförmige Hauptteil der Spitze kann daher vernachlässigt werden.

## 2.2 Resonanzanalyse

Die elektrochemische Verformungsmikroskopie wird bei der Resonanzfrequenz des Federbalkens durchgeführt, um das Signal zu verstärken. Um die Anregungsstärke quantifizieren zu können, muss deren Beitrag von der Verstärkung unterschieden werden. Das Resonanzverhalten wird hierbei mit dem Modell des gedämpften harmonischen Oszillators (*damped harmonic oscillator*, DHO) beschrieben. In diesem Modell ist eine Punktmasse mit einem Körper über eine Feder und einen Dämpfer verbunden, siehe Abbildung 7.

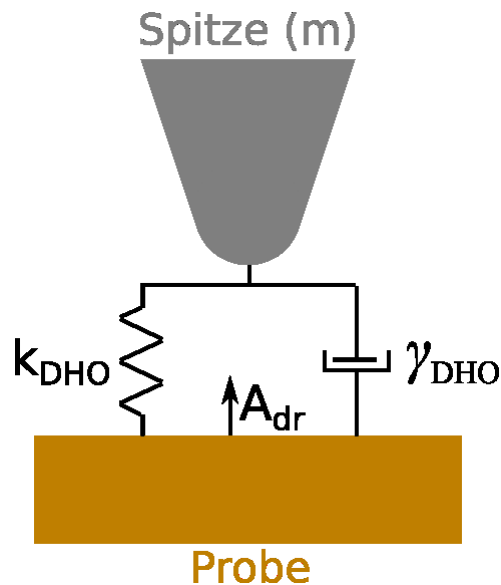


Abbildung 7: Modell des gedämpften harmonischen Oszillators zur Beschreibung der Resonanzverstärkung in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie.

Die Punktmasse  $m$  entspricht der effektiv bewegten Masse des Federbalkens und der Spitze. Die Federkonstante  $k_{DHO}$  beschreibt die Federkraft des Balkens und die Steifigkeit des Kontakts zwischen Spitze und Probe. Der Dämpfungskoeffizient  $\gamma_{DHO}$  entspricht der Dämpfung des Systems, welche normalerweise von der Kontaktdämpfung zwischen Spitze und Probe dominiert wird. Wird die Probe in eine Schwingung mit der Amplitude  $A_{dr}$  und Phase  $\varphi_{dr}$  versetzt, übt das eine Kraft  $F_{dr}$  auf die Punktmasse aus:

$$F_{dr} = k_{DHO} * A_{dr} * \cos(\omega t + \varphi_{dr}) \quad (11)$$



## 2. Stand der Forschung in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie

Für die Auslenkung  $z$  der Punktmasse gilt dann folgende Differentialgleichung:

$$m * \frac{d^2 z}{dt^2} = F_{dr} - \gamma_{DHO} * \frac{dz}{dt} - k_{DHO} * z \quad (12)$$

Die Lösung dieser Gleichung kann über die Amplitude  $A$  und die Phase  $\varphi$  der Auslenkung als Funktion der Frequenz  $f$  beschrieben werden:

$$A(f) = \frac{A_{dr} * f_{Res}^2}{\sqrt{(f_{Res}^2 - f^2)^2 + \left(\frac{f * f_{Res}}{Q}\right)^2}} \quad (13)$$

$$\varphi(f) = \varphi_{dr} + \tan^{-1} \left( \frac{f * f_{Res}}{Q * (f_{Res}^2 - f^2)} \right) \quad (14)$$

Die Verstärkung wird in diesen Gleichungen über die Resonanzfrequenz  $f_{Res}$  und den Verstärkungsfaktor  $Q$  charakterisiert:

$$f_{Res} = \frac{1}{2\pi} * \sqrt{\frac{k_{DHO}}{m}} \quad (15)$$

$$Q = \frac{k_{DHO}}{\gamma_{DHO} * f_{Res}} \quad (16)$$

Somit hängt das Signal von den beiden Anregungsparametern  $A_{dr}$  und  $\varphi_{dr}$  sowie den beiden Verstärkungsparametern  $f_{Res}$  und  $Q$  ab. Entsprechend müssen auch mindestens vier Größen gemessen werden, um das System vollständig zu charakterisieren. Hierzu wurden zwei Methoden entwickelt, die Bandanregung (*band excitation*, BE) und die Dualfrequenz-Resonanzverfolgung (*dual AC resonance tracking*, DART).

Bei der Bandanregung werden Amplitude und Phase als Funktion der Frequenz in einem definierten Frequenzband gemessen, siehe Abbildung 8. Zunächst wird das Frequenzband in der Frequenzdomäne definiert und anschließend mittels inverser Fourier-Transformation in einen Spannungspuls in der Zeitdomäne umgerechnet. Das Messsignal wird nun in der Zeitdomäne gemessen und durch Fourier-Transformation in die Frequenzdomäne überführt.

## 2. Stand der Forschung in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie

Anschließend wird das Signal mit den Gleichungen (13) und (14) gefittet, wodurch die vier DHO-Parameter  $A_{dr}$ ,  $\varphi_{dr}$ ,  $f_{Res}$  und  $Q$  erhalten werden.

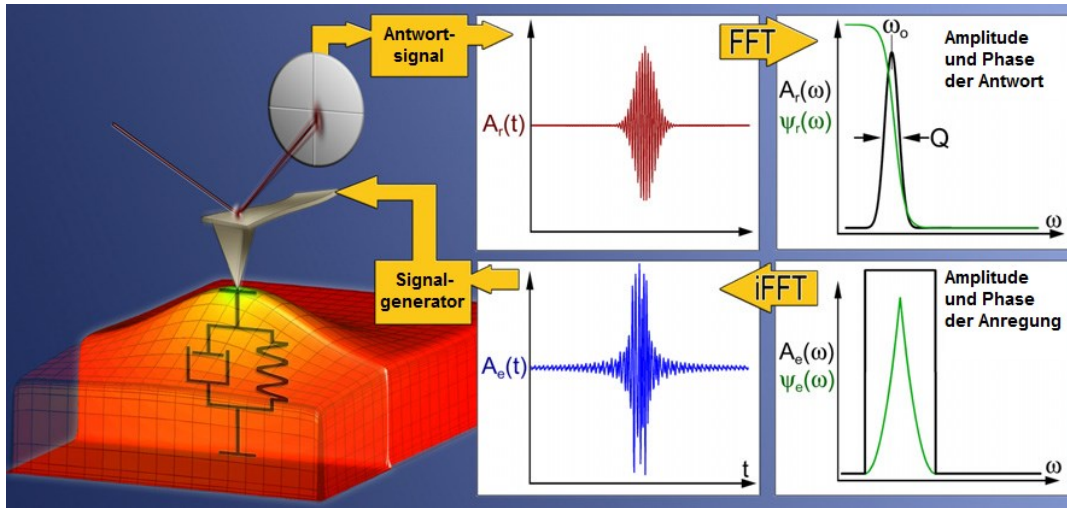


Abbildung 8: Messschema in der Bandanregung. Abbildung modifiziert aus [50].

Bei DART werden die Amplitude und die Phase bei jeweils zwei Frequenzen  $f_1$  und  $f_2$  gemessen. Aus den vier Messgrößen werden dann die vier DHO-Parameter berechnet. Während der Messung kann sich die Resonanzfrequenz verschieben, wodurch sich auch die gemessenen Amplituden ändern. Die Differenz der gemessenen Amplituden wird genutzt, um die Messfrequenzen in Richtung der höheren Amplitude zu verschieben (Resonanzverfolgung), siehe Abbildung 9. So sollen die Messfrequenzen möglichst nah an der Resonanzfrequenz bleiben, um ein starkes Messsignal zu gewährleisten.

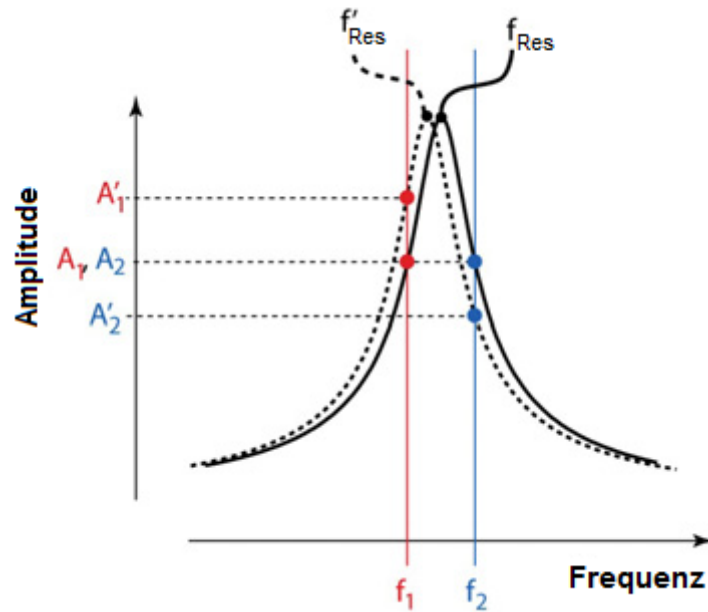


Abbildung 9: Resonanzverfolgung in DART-Messungen. Verschiebt sich die Resonanzfrequenz  $f_{Res}$ , ändern sich die gemessenen Amplituden bei den Messfrequenzen  $f_1$  und  $f_2$ . Die Messfrequenzen werden daraufhin in Richtung der höheren Amplitude verschoben. Abbildung modifiziert aus [51].

DART hat den Vorteil, dass die Anregung nur bei zwei Frequenzen stattfindet, wodurch das Signal leicht elektronisch verstärkt werden kann. Dadurch hat die Methode ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis als die Bandanregung. Andererseits werden die vier DHO-Parameter aus nur vier Messgrößen berechnet, weswegen die Messunsicherheit nicht abgeschätzt werden kann. Ein weiteres praktisches Problem besteht darin, dass sich die Resonanzfrequenz manchmal schlagartig ändert und das Messsystem die Anregungsfrequenzen nicht schnell genug nachregeln kann. Prinzipiell sind sowohl DART als auch BE geeignet, zwischen der tatsächlichen Anregung und der Signalverstärkung zu unterscheiden. Praktische Erwägungen entscheiden, welche Methode die jeweils geeignetere ist.

## 2.3 Experimentelle Methoden

Im einfachsten Fall kann eine Wechselspannung an die AFM-Spitze angelegt und die Schwingung des Federbalkens gemessen werden. Dies kann sowohl an einzelnen Punkten der Probe als auch in Form eines Scans erfolgen. Allerdings ist in vielen Fällen interessant, wie sich die Probe unter Anlegen einer Gleichspannung verändert und auf welchen Zeitskalen dies passiert. Eine häufig benutzte Spannungssequenz ist die Wechelspektroskopie (*switching spectroscopy*, SS). Hier wechseln sich Gleichspannungspulse, deren Amplitude variiert wird, mit Phasen ohne Gleichspannung ab, wie in Abbildung 10 gezeigt. Das gezeigte Pulsschema wird mehrmals hintereinander durchlaufen, um reproduzierbare Daten zu erhalten.<sup>[15]</sup>

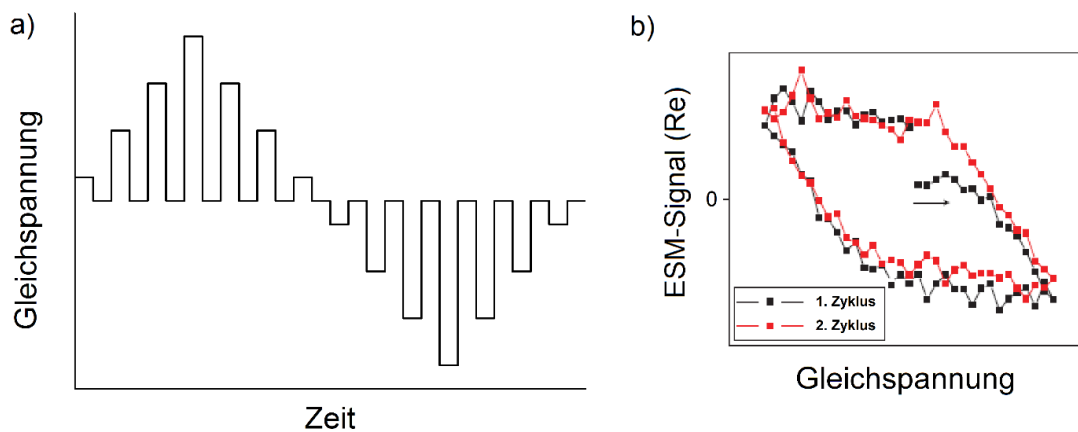


Abbildung 10: a) Pulsschema in der Wechelspektroskopie. Das gezeigte Pulsschema wird mehrfach durchlaufen. b) Realteil des ESM-Signals zwischen den Pulsen als Funktion der Gleichspannung während des vorangehenden Pulses. Beispielmessung aus [15] auf  $\text{LiCoO}_2$ .

Die Gleichspannungspulse führen zu chemischer Diffusion von Lithium im Material, wodurch sich die lokale Konzentration ändert.<sup>[15]</sup> Zwischen den Pulsen wird dann die ESM-Messung durchgeführt. Da hier keine Gleichspannung anliegt, wird davon ausgegangen, dass auch keine elektrostatischen Kräfte zum Signal beitragen.<sup>[15]</sup> Als Signal wird der Realteil  $Re$  des ESM-Signals genutzt.<sup>[52]</sup>

$$Re = A_{dr} * \cos(\varphi_{dr}) \quad (17)$$

## 2. Stand der Forschung in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie

Durch die Berücksichtigung der Phase zwischen Wechselspannung und Signal wird auch die Richtung der Schwingung mit einbezogen. Entspricht die Periodendauer des in Abbildung 10a gezeigten Pulsschemas in etwa der Zeitkonstante des Diffusionsprozesses, wird eine Zeitverzögerung zwischen der angelegten Gleichspannung und dem nach den Pulsen gemessenen Signal erhalten.<sup>[15]</sup> Bei einer Auftragung von  $Re$  als Funktion der vorangehenden Pulsamplitude ergibt sich so eine Hysteresekurve, siehe Abbildung 10b. Die Öffnung dieser Kurve hängt davon ab, wie sehr sich die Konzentration im Lauf der Pulssequenz ändert und wird daher oft als Maß für die lokale Ionenmobilität verwendet.<sup>[15]</sup>

Bei einer weiteren viel genutzten Spannungssequenz wird die Gleichspannung linear zwischen einem Minimalwert und einem Maximalwert variiert, wobei einer oder beide Extremwerte schrittweise erhöht werden, siehe Abbildung 11. Diese Spannungsvariation wird im Englischen als *first order reversal curve* (FORC) bezeichnet.

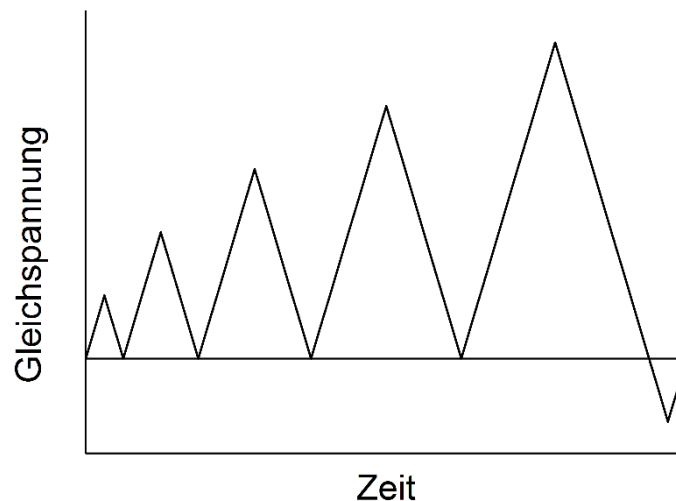


Abbildung 11: Beispiel einer linearen Spannungsvariation mit sich steigendem Maximalwert zur Bestimmung der Spannungsabhängigkeit des ESM-Signals. Am Ende kann ein kurzer Puls mit umgekehrtem Vorzeichen angelegt werden, um die Probe nicht irreversibel zu verändern.

Ist die Spannung nicht ausreichend, um bestimmte Reaktionen zu initiieren, ist das Signal während des Spannungsanstiegs und –abfalls identisch. Sobald diese Prozesse jedoch einsetzen und auf einer ähnlichen Zeitskala wie die Variation der Spannung ablaufen, wird auch hier eine Hysterese beobachtet, deren Öffnung sich mit der angelegten Spannung verändert. Auf diese

Weise kann die kritische Spannung für die entsprechenden Prozesse bestimmt werden. Analog kann dies erreicht werden, wenn in der Wechselspektroskopie das Spannungsfenster sukzessive erhöht wird. Auch in diesem Fall wird erst ab einer kritischen Spannung eine Hysterese beobachtet.<sup>[53][54]</sup>

Eine direktere Methode zur Untersuchung von Transportprozessen besteht darin, das ESM-Signal nach Anlegen eines Spannungspulses als Funktion der Zeit zu messen.<sup>[55]</sup> Das Abklingen kann dann direkt mit exponentiellen oder gestreckt exponentiellen Funktionen gefittet werden, siehe Abbildung 12.<sup>[55]</sup>

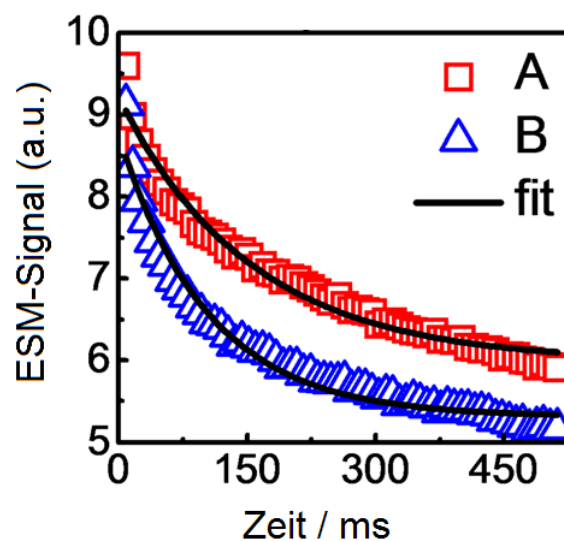


Abbildung 12: Beispiel der Relaxation des ESM-Signals auf Samarium-dotiertem Ceroxid nach Anlegen eines Gleichspannungspulses an zwei verschiedenen Stellen (A, B) der Probe.

Abbildung modifiziert aus [56].

Mit den genannten Spannungssequenzen können mehrere Prozesse getrennt werden, die in verschiedenen Spannungsbereichen oder auf verschiedenen Zeitskalen ablaufen.<sup>[53]</sup> Diese Messungen können auch temperaturabhängig durchgeführt werden, was natürlich ebenso für einfache ESM-Scans gilt.<sup>[57][58]</sup>

Die Messungen geben jedoch keine direkten Informationen über die Signalerzeugung. So können neben der Probenverformung auch elektrostatische Kräfte zum gemessenen Signal beitragen. Beispielsweise wurden Hysteresekurven auch in Wechselspektroskopie-Messungen auf reinen Ionenleitern gemessen.<sup>[54][59][60]</sup> Da diese Materialien elektronische Isolatoren sind,

## 2. Stand der Forschung in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie

würde eine Änderung der Ionenkonzentration die Ladungsneutralität verletzen. Daher kann hier auch keine Vegard-Verformung vorliegen. Andererseits relaxiert nach Abschalten eines Spannungspulses die Doppelschicht und damit auch das Oberflächenpotential und die elektrostatische Kraft.<sup>[46][47][54]</sup> Findet diese Doppelschichtrelaxation auf der Zeitskala des angelegten Pulsschemas statt, wird also auch hier eine rein elektrostatische Hysterese beobachtet. Dieser Effekt ist nicht auf reine Ionenleiter beschränkt und kann auch zum gemessenen Signal auf Gemischtleitern beitragen.

In der Literatur wird häufig versucht, elektrostatische Kräfte zu unterdrücken. Ein Ansatz, um elektrostatische Kräfte auf den Balken zu minimieren, ist am Rand der Probe zu messen, so dass der Balken sich neben der Probe befindet.<sup>[61][62]</sup> Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Sensitivität des Balkens gegenüber der elektrostatischen Anregung zu minimieren. Hierzu werden bevorzugt kurze, steife Federbalken eingesetzt.<sup>[63][64]</sup> Diese sollten zusätzlich eine lange Spitze haben, um möglichst weit von der Probe entfernt zu sein. Diese Ansätze reduzieren allerdings nur die elektrostatischen Kräfte auf den Federbalken und nicht auf die AFM-Spitze. Ein generellerer Ansatz wäre die Vermeidung von Potentialdifferenzen, so dass  $V_{DC} - V_{surf} = 0$  gilt. Hierzu kann das Oberflächenpotential mit der Rasterkelvinmikroskopie gemessen und die Gleichspannung auf den entsprechenden Wert eingestellt werden. Allerdings kann sich das Oberflächenpotential während der Messung ändern, insbesondere wenn wie oben beschrieben Gleichspannungspulse angelegt werden.

Um den Einfluss elektrostatischer Kräfte besser zu verstehen, können diese in Wechselspektroskopie-Messungen gezielt gemessen werden, auch während die Spannungspulse anliegen.<sup>[52][65][66]</sup> Ein weiterer Ansatz zur Messung elektrostatischer Kräfte besteht darin, die Schwingung bei der doppelten Anregungsfrequenz ( $2\omega$ ) zu messen. Praktisch gesehen wird hierbei die Anregungsfrequenz auf die Hälfte reduziert, damit die Schwingung bei der Resonanzfrequenz gemessen werden kann. Gemäß dem unteren Term in Gleichung (9) sollten elektrostatische Kräfte hier ein Messsignal erzeugen. Es muss allerdings beachtet werden, dass auch Elektrostriktion zum Signal bei der doppelten Anregungsfrequenz beitragen kann.<sup>[67][68]</sup> Durch solche Untersuchungen wird meist versucht, den Einfluss elektrostatischer Kräfte auf das Messsignal abzuschätzen und so zuverlässigere Informationen über die Probenverformung zu erhalten. Der Ansatz, elektrostatische Kräfte gezielt als Messsignal zu verwenden, ist bisher selten.<sup>[20]</sup>

## 2.4 Federbalkendynamik

Das Ziel der elektrochemischen Verformungsmikroskopie ist die quantitative Messung einer Probenverformung bei einer angelegten Wechselspannung. Das heißt, es muss sowohl die Amplitude der Bewegung als auch ihre Phasenverschiebung gegenüber der angelegten Wechselspannung bestimmt werden. Insbesondere für Wechselspektroskopie-Messungen ist eine genaue Bestimmung der absoluten Phase wichtig.<sup>[52]</sup> Die Phase ist zwar im Prinzip leicht messbar, allerdings wurden immer wieder Abweichungen vom erwarteten Verhalten beobachtet.<sup>[52][69]</sup> Diese Abweichungen wurden meist mit statischen Hintergrundsignalen erklärt.<sup>[69]</sup> Andererseits wurde auch ein frequenzabhängiger instrumenteller Phasenfehler beobachtet.<sup>[70]</sup>

Die meiste Aufmerksamkeit wurde jedoch der Quantifizierung der Amplitude gewidmet. Im Rahmen der Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie (*piezoresponse force microscopy*, PFM) wurden Messungen zunächst deutlich unterhalb der Resonanzfrequenz durchgeführt. Für diesen Fall entspricht die gemäß Abbildung 4 kalibrierte statische Sensitivität genau der dynamischen Sensitivität. Es muss dann nur untersucht werden, welcher Signalbeitrag tatsächlich von der Probenverformung und welcher von der Elektrostatik stammt. Dies ist nicht immer trivial, insbesondere wenn der zu messende Effekt relativ klein ist. Für Messungen bei der Resonanzfrequenz, wie sie inzwischen in PFM-Messungen und generell in ESM-Messungen durchgeführt werden, ist die Quantifizierung noch komplizierter. Zunächst muss das Resonanzverhalten untersucht werden, um die Probenbewegung und die Resonanzverstärkung zu trennen. Die aus der DHO-Analyse erhaltene Anregungsamplitude entspricht aber nicht der tatsächlichen Probenschwingung, da die Sensitivität des Messsignals gegenüber der Probenbewegung nicht mehr der Sensitivität aus der statischen Kalibration (siehe Grundlagen der Rastersondenmikroskopie) entspricht. Um die tatsächliche Probenbewegung zu quantifizieren, muss hier auch das Schwingungsverhalten des Federbalkens analysiert werden.

Im Zusammenhang mit PFM wurde ein Modell von Jesse *et al.* entwickelt.<sup>[71]</sup> Eine schematische Darstellung des Modells befindet sich in Abbildung 13. Das Modell beschreibt die Balkenschwingung mit der dynamischen Balkengleichung. Der Balken ist fest an den Halter gekoppelt und der mechanische Kontakt zwischen Spitze und Probe wird mit drei Federn beschrieben. Der Balken kann im Rahmen des Modells sowohl über dreidimensionale



## 2. Stand der Forschung in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie

periodische Probenbewegung als auch über periodische elektrostatische Kräfte, die auf die Spitze und den Balken wirken, zum Schwingen angeregt werden.

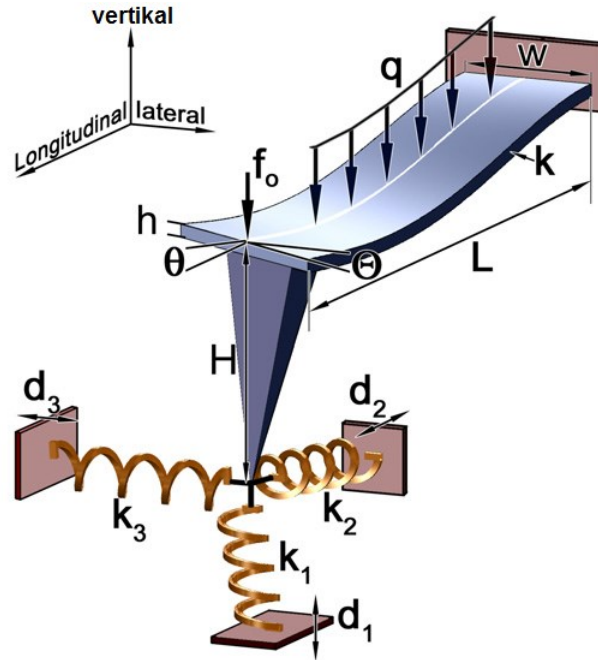


Abbildung 13: Federbalkenmodell gemäß Jesse *et al.* Das Modell berücksichtigt fünf periodische Anregungsarten ( $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$ ,  $f_0$  und  $q$ ), allerdings keine Dämpfung. Abbildung modifiziert aus [71].

Die laterale Probenbewegung  $d_3$  führt nur zu einer Verdrehung des Federbalkens und kann unabhängig von den anderen Anregungsbeiträgen gemessen werden. Die anderen vier Anregungsarten tragen alle zur Durchbiegung des Federbalkens bei. Diese Durchbiegung ist auch in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie das Messsignal und die betrachteten vier Anregungsarten vertikale Probenbewegung ( $d_1$ ), longitudinale Probenbewegung ( $d_2$ ), lokale elektrostatische Kraft auf die Spitze ( $f_0$ ) und nicht-lokale elektrostatische Kraft auf den Balken ( $q$ ) fassen die potentiell in PFM und ESM auftretenden Kräfte zusammen. Die Autoren vergleichen die Sensitivitäten des Signals gegenüber den vier Anregungsarten bei verschiedenen Frequenzen.<sup>[71]</sup> Sie geben auch Gleichungen an, mit denen die Resonanzfrequenzen gefunden werden können. Da das Modell jedoch keine Dämpfung berücksichtigt, können diese Resonanzen nicht mit dem Modell des gedämpften harmonischen Oszillators beschrieben werden und das Verhalten bei den Resonanzfrequenzen selbst wurde daher nicht untersucht.

## 2. Stand der Forschung in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie

Eine Betrachtung der Federbalkendynamik bei der Resonanzfrequenz für ESM-Experimente wurde von Balke *et al.* durchgeführt.<sup>[72]</sup> Die Autoren benutzten hierfür ein Modell, das ursprünglich für die akustische Rasterkraftmikroskopie entwickelt wurde, siehe Abbildung 14.<sup>[73]</sup> Im Vergleich zum Modell von Jesse *et al.* beinhaltet das Modell Kontakt- und Luftdämpfung des Balkens, einen Kontaktwinkel zwischen Spitze und Probe sowie Balkenlänge über die Spitze hinaus. Als Anregungsart wird hier jedoch nur eine periodische vertikale Probenbewegung berücksichtigt.

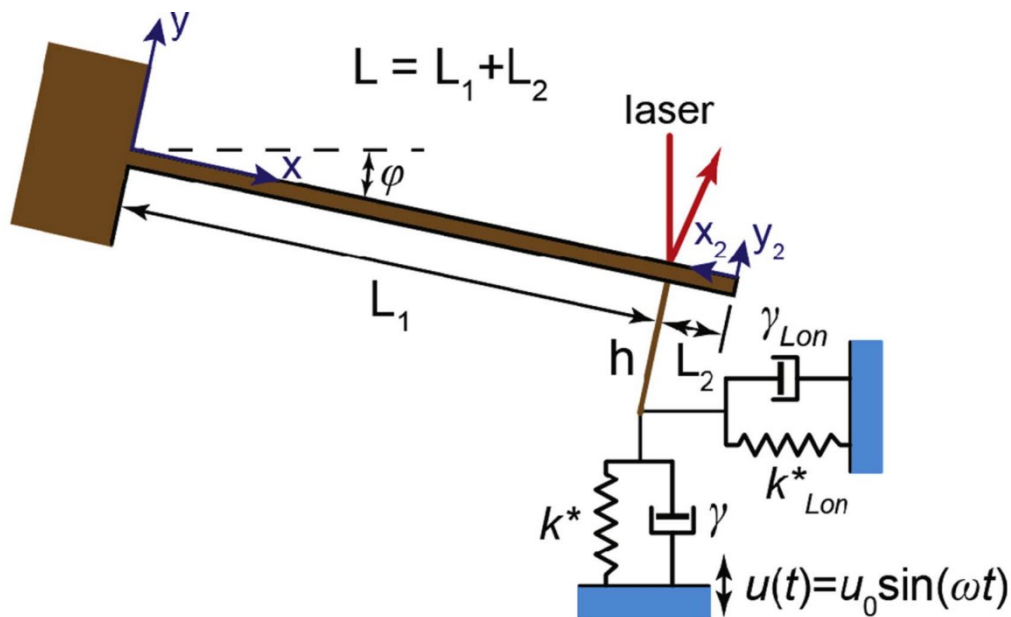


Abbildung 14: Modell für die Federbalkendynamik gemäß Balke *et al.* Wesentliche Unterschiede zum Modell von Jesse *et al.* sind die Berücksichtigung von Kontaktdämpfung (hier  $\gamma$  und  $\gamma_{Lon}$ ), einem Kontaktwinkel (hier  $\varphi$ ) und zusätzlicher Balkenlänge ( $L_2$ ). Als Anregung wird jedoch nur die periodische vertikale Probenbewegung (hier  $u_0$ ) betrachtet.

Abbildung modifiziert aus [72].

Dadurch, dass das Modell Dämpfungsterme beinhaltet, ergeben sich Resonanzkurven entsprechend dem DHO-Modell. Diese können mit Gleichung (13) beschrieben werden, um eine Anregungsamplitude zu erhalten, wie sie experimentell bestimmt werden würde. Die Sensitivität dieser ermittelten Amplitude gegenüber der periodischen Anregung ist aber nicht gleich der Sensitivität des statischen Signals gegenüber einer statischen Durchbiegung, wie sie für die Kalibration benutzt wird. Das Verhältnis dieser Sensitivitäten wurde als Formfaktor bezeichnet. Die Autoren konnten weiterhin zeigen, dass dieser Formfaktor von der Form der

Balkenschwingung abhängt, die im Wesentlichen von der Kontaktsteifigkeit bestimmt wird. Basierend auf dem verwendeten Modell konnten sie diese Kontaktsteifigkeit aus experimentell gemessenen Werten bestimmen. Sie erreichten eine qualitative Übereinstimmung der gemessenen und der simulierten Sensitivität.

## **2.5 Anwendungen**

Die elektrochemische Verformungsmikroskopie wurde als Analysemethode für Elektrodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien entwickelt.<sup>[15]</sup> Viele Messungen fanden an Kathodenmaterialien wie  $\text{LiFePO}_4$ <sup>[17][67]</sup> oder solchen mit der generellen Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) statt.<sup>[57][74][75][76][77][78][79][80]</sup> Als Anodenmaterialien wurden Silizium und Graphit untersucht.<sup>[81][82][83]</sup> Es können natürlich auch Gemischtleiter mit anderen mobilen Ionen analysiert werden. Beispielsweise wurden mehrere Messungen an Sm-dotiertem  $\text{CeO}_2$ , einem Sauerstoffionenleiter, durchgeführt.<sup>[56][70][84][85][86]</sup> Andere Gruppen haben die Messtechnik direkt auf reine Ionenleiter übertragen.<sup>[54][59][60][68][87][88]</sup> Hierbei muss natürlich beachtet werden, dass die Signalerzeugung in Ionenleitern und Gemischtleitern sehr unterschiedlich ist. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind Materialien, deren elektronische Leitfähigkeit sich durch Ionenbewegung ändert.<sup>[25][53][89][90]</sup> Generell lassen sich sämtliche Materialien untersuchen, die bewegliche Ionen enthalten. Die Herausforderung besteht darin, die Messergebnisse richtig zu interpretieren, da es oft schwierig ist, verschiedene mögliche Signalbeiträge zu trennen.

## 2.6 Eigene Vorarbeiten

Einige Erkenntnisse konnten bereits in der dieser Dissertation vorangehenden Masterarbeit erhalten werden.<sup>[91]</sup> Diese befasste sich mit der Quantifizierung der Phase, dem Einfluss von elektrostatischer Anregung auf das Messsignal sowie der Ionendynamik in Gläsern.

Zunächst wurde das Modell zur Federbalkendynamik in PFM von Jesse *et al.* leicht modifiziert: (i) Die longitudinale Kontaktsteifigkeit und damit auch die longitudinale Probenbewegung wurden ignoriert. (ii) Es wurde ein Dämpfungsterm für den vertikalen Kontakt zwischen Spitze und Probe eingeführt. Dieser Dämpfungsterm erzeugt eine imaginäre Komponente der resultierenden Federbalkenschwingung. Sowohl die Dämpfungsstärke als auch die Phasenverschiebung sind proportional zu diesem Imaginärteil. Daraus folgt, dass die Phasenverschiebung aufgrund der Dämpfung bei typischen Verstärkungsfaktoren sehr gering ist. Die beobachteten Abweichungen der gemessenen Phase vom erwarteten Verhalten müssen daher instrumentell bedingt sein und können vom Messwert abgezogen werden, wie in Abbildung 15 dargestellt.

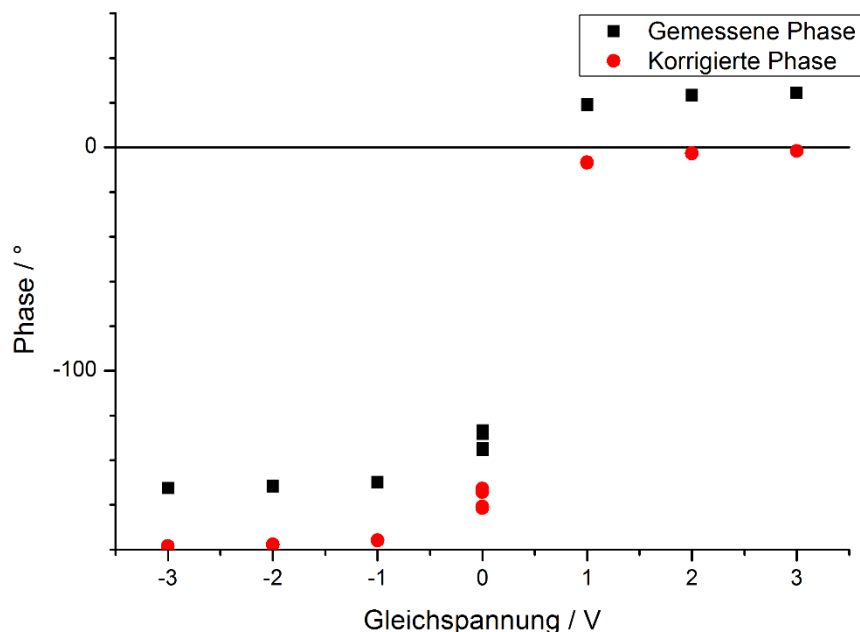


Abbildung 15: Phasenkorrektur auf Soda-Lime Glas. Bei positiver Gleichspannung wird eine Phase von 0 °, bei negativer Gleichspannung von -180 ° erwartet. Abweichungen müssen instrumentell bedingt sein und können abgezogen werden. Abbildung modifiziert aus [91].

## 2. Stand der Forschung in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie

Als nächstes wurde das elektrostatische Signal in ESM-Messungen auf Ionenleitern untersucht. Gemäß Gleichung (3) (siehe auch Einleitung) sollte dieses Signal proportional zum Kapazitätsgradienten und zur Differenz zwischen angelegter Gleichspannung und Oberflächenpotential sein:

$$F_{ES}(\omega) = \frac{dC}{dz} * (V_{DC} - V_{surf}) * V_{AC} * \cos(\omega t) \quad (3)$$

Da das Signal je nach Gleichspannung positiv oder negativ ist, muss der Realteil des Signals gemäß Gleichung (17) verwendet werden. Durch Messung des Signals bei verschiedenen Gleichspannungen kann anschließend das Oberflächenpotential aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse und der Kapazitätsgradient aus der Steigung der Geraden erhalten werden, wie in Abbildung 16 gezeigt.

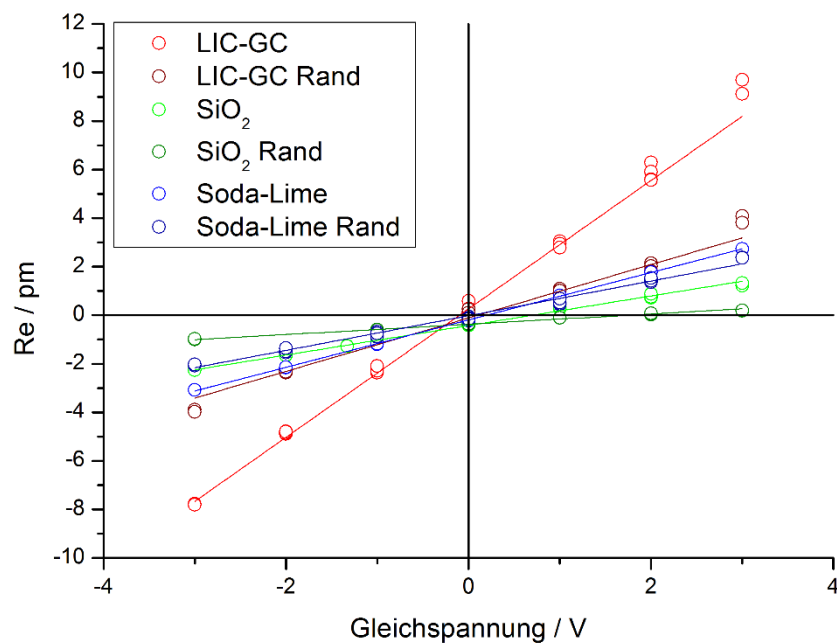


Abbildung 16: ESM-Signal als Funktion der Gleichspannung auf verschiedenen Gläsern:

Lithiumionen leitende Glaskeramik (*lithium ion conducting glass ceramic*, LIC-GC), Quarzglas (SiO<sub>2</sub>) und Natriumionen leitendes Soda-Lime Glas. Die Messungen wurden teilweise am Rand der Probe durchgeführt, damit sich der Federbalken neben der Probe befindet und nicht durch nicht-lokale elektrostatische Kräfte angeregt wird. Abbildung modifiziert aus [91].

## 2. Stand der Forschung in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie

Die Messergebnisse entsprechen hier sehr gut den Erwartungen. Alle Kurven zeigen einen linearen Verlauf. Die Steigung und damit der Kapazitätsgradient korreliert klar mit der ionischen Leitfähigkeit ( $\text{LIC-GC} > \text{Soda-Lime} > \text{SiO}_2$ ). Ebenso ist der Kapazitätsgradient reduziert, wenn der Großteil des Balkens sich nicht über der Probe befindet und somit auch nicht zur elektrostatischen Anregung beitragen kann. Auf der heterogenen Probe LIC-GC konnten weiterhin verschiedene Kristallite mit leicht unterschiedlichem Verhalten identifiziert werden. Das Oberflächenpotential liegt bei allen Proben nah an 0 V, was auch durch Rasterkelvinmikroskopie-Messungen bestätigt wurde. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich das Oberflächenpotential durch Anlegen einer Gleichspannung ändert und anschließend relaxiert, siehe Abbildung 17a. Entsprechend wurde in Wechselfrequenzspektroskopie-Messungen eine Hysterese auf der Zeitskala dieser Relaxation beobachtet, siehe Abbildung 17b. Diese Hysterese konnte somit auf rein elektrostatische Anregung zurückgeführt werden, während dieses Verhalten in der Literatur in der Regel mit elektromechanischer Anregung erklärt wird.

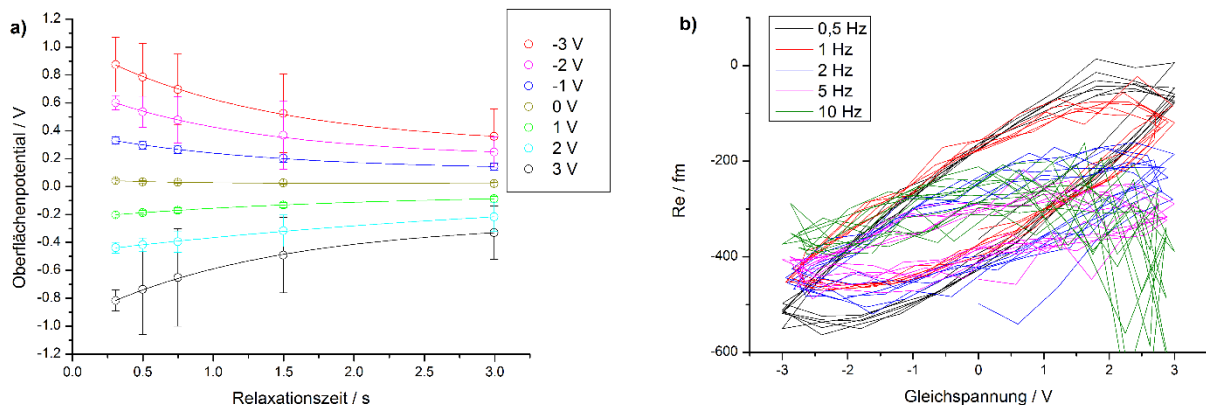


Abbildung 17: a) Relaxation des Oberflächenpotentials von Soda-Lime Glas nach Anlegen von Gleichspannungspulsen, b) Hysterese im Signal der Wechselfrequenzspektroskopie auf Soda-Lime Glas. Abbildung modifiziert aus [91].

### 3. Zusammenfassung

Diese Dissertation beschäftigt sich hauptsächlich mit der Federbalkendynamik in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie (ESM). Zunächst wurde ein geeignetes Modell entwickelt und mathematisch beschrieben. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Durchführung und Auswertung praktischer Messungen wurden anschließend theoretisch analysiert und praktisch demonstriert. Es wurde gezeigt, wie die Phase und die Amplitude des Messsignals quantifiziert und wie verschiedene Anregungsarten unterschieden werden können. Weiterhin wurde demonstriert, dass unzureichende Resonanzverfolgung in Dualfrequenz-Resonanzverfolgungs-Messungen zu systematischen Fehlern führt.

Im ersten Teil wurde ein Modell zur Federbalkendynamik in ESM entwickelt. Dieses Modell wurde anschließend angewendet, um die absolute Phase zwischen der angelegten Wechselspannung und der anregenden Probenverformung oder elektrostatischen Kraft zu bestimmen.

In ESM-Messungen wird eine Wechselspannung an die Spitze angelegt, was zu Ionen- und Elektronentransport in der Probe führt. Dadurch kann sich einerseits die Probe periodisch verformen und andererseits können periodische elektrostatische Kräfte wirken. Beides regt eine Schwingung des Federbalkens an, welche mit Hilfe eines am Balken reflektierten Lasers gemessen wird. Um aus dieser gemessenen Schwingung die tatsächliche Probenverformung oder elektrostatische Kraft zu ermitteln, muss die Federbalkendynamik untersucht werden. Daher wurde in dieser Veröffentlichung ein detailliertes Modell der Federbalkendynamik entwickelt und mathematisch beschrieben. Das Modell kombiniert Eigenschaften verschiedener früherer Modelle und beinhaltet einige neue Aspekte, wodurch es deutlich detaillierter als seine Vorgänger ist. Die wichtigsten Neuerungen sind die Berücksichtigung der Spitzenmasse sowie eine nicht-lokale elektrostatische Anregung, die nicht gleichförmig auf den Balken verteilt ist.

Dieses Modell wurde benutzt, um die Phase zwischen der angelegten Wechselspannung und der Probenverformung beziehungsweise elektrostatischen Kraft zu quantifizieren. Die Phase, die zwischen der Wechselspannung und dem Messsignal gemessen wird, beinhaltet zusätzlich einen durch Dämpfung erzeugten Beitrag zwischen der anregenden Kraft und der tatsächlichen Balkenschwingung sowie einen instrumentellen Fehler. Mit Hilfe des Modells konnte gezeigt

### *3. Zusammenfassung*

werden, dass der Beitrag der Dämpfung invers proportional zur Dämpfungsstärke ist und für typische Messungen vernachlässigt werden kann. Anschließend wurde eine Probe mit bekannter Phase zwischen Wechselfeldspannung und Verformung gemessen, um den instrumentellen Phasenfehler zu bestimmen. Durch Messungen mit verschiedenen Federbalken konnte gezeigt werden, dass dieser Fehler linear von der Frequenz abhängt. Es wurde in weiteren Messungen demonstriert, dass dieser instrumentelle Fehler und, falls nötig, der Dämpfungsbeitrag von der gemessenen Phase abgezogen werden kann. Dadurch wird die gewünschte Phase zwischen Wechselfeldspannung und Probenverformung beziehungsweise elektrostatischer Kraft erhalten.

Im zweiten Teil wurden die Resonanzanalysemethoden Dualfrequenz-Resonanzverfolgung (DART) und Bandanregung (BE) verglichen. Hierbei wurden Korrelationen zwischen der Kontaktresonanzfrequenz und der gemessenen Amplitude beobachtet. Mit dem Modell aus dem ersten Teil konnte gezeigt werden, dass sowohl die Kontaktresonanzfrequenz als auch die Sensitivität des Messsignals gegenüber der Anregung von der Kontaktsteifigkeit bestimmt werden. Die beobachteten Änderungen der gemessenen Amplitude sind somit keine Änderung der tatsächlichen Anregungsstärke, sondern lediglich Schwankungen in der Sensitivität. Die sich daraus ergebenden Korrelationen sind für verschiedene Anregungsarten unterschiedlich. Durch einen Vergleich der experimentellen mit simulierten Korrelationen konnte gezeigt werden, dass sowohl auf einem reinen Ionenleiter als auch auf einem Gemischtleiter mit niedriger elektronischer Leitfähigkeit die elektrostatische Anregung dominiert. Für den reinen Ionenleiter konnte durch eine Abschätzung der Zeitkonstanten für die Doppelschichtbildung (die eine elektrostatische Anregung erzeugt) und für die chemische Diffusion (die zu Probenverformung führt) gezeigt werden, dass hier nur elektrostatische Anregung erwartet wird.

Im dritten Teil wurde die Sensitivität des Messsignals gegenüber der Anregungsstärke genauer untersucht. Zunächst wurde ein Vorgehen entwickelt, mit dem aus experimentellen Größen die für die Simulation benötigten Parameter ermittelt werden können. Hierbei werden die erste und zweite freie Resonanz analysiert und daraus die Balkenmasse und Spitzenmasse bestimmt. Die Kontaktparameter werden anschließend aus der Kontaktresonanz erhalten.



### 3. Zusammenfassung

Anschließend wurde gezeigt, wie sich die Form der Balkenschwingung mit der Kontaktsteifigkeit ändert. Im nächsten Schritt wurden die durch Anregung eingebrachte Leistung und die durch Dämpfung dissipierte Leistung verglichen. Dadurch konnten für die verschiedenen Anregungsarten mathematische Formeln erhalten werden, die die Sensitivität als Funktion der Form der Balkenschwingung ausdrücken. So wurde mathematisch begründet, warum die Sensitivität des Messsignals gegenüber den verschiedenen Anregungsarten unterschiedliche Abhängigkeiten von der Kontaktsteifigkeit zeigt. Entsprechend werden auch unterschiedliche Korrelationen zwischen Kontaktresonanzfrequenz und scheinbarer Amplitude erhalten. Durch einen Vergleich mit experimentellen Korrelationen kann so die Anregungsart ermittelt werden. Dies wurde auf ferroelektrischem  $\text{LiNbO}_3$  und Natriumionen-leitendem Soda-Lime Glas demonstriert.

Diese Analyse wurde auf höhere Biegemoden ausgedehnt. Auch hier zeigte die Korrelationsanalyse das erwartete Verhalten. Eine weitere Möglichkeit zur Identifizierung der Anregung ist der Vergleich der Sensitivitäten zwischen den verschiedenen Biegemoden. Auch hier konnte auf beiden Proben das erwartete Verhalten beobachtet werden, wobei auf dem Soda-Lime Glas zwischen lokaler und nicht-lokaler elektrostatischer Anregung unterschieden werden muss. Weiterhin wurde beobachtet, dass die Sensitivität des Signals gegenüber der nicht-lokalen elektrostatischen Anregung in höheren Biegemoden sehr gering ist. Dies liegt daran, dass die Form der Schwingung in höheren Biegemoden Knotenpunkte aufweist. Entsprechend kann immer nur ein Teil der Balkenschwingung in Phase mit der anregenden Kraft sein. Der andere Teil bewegt sich genau entgegengesetzt und wirkt der Anregung entgegen. Die nicht-lokale elektrostatische Kraft ist oft ein unerwünschter Signalbeitrag, da er keine Informationen über die Probeneigenschaften unterhalb der Spitze enthält. Durch Messungen in höheren Biegemoden kann dieser Beitrag unterdrückt werden.

Im vierten Teil wurde untersucht, welche Fehler durch eine unzureichende Frequenzverfolgung in DART-Messungen entstehen. Bei DART-Messungen werden die Amplitude und Phase bei je zwei Frequenzen um die Resonanzfrequenz gemessen. Aus diesen vier Messgrößen werden dann die vier Parameter des Modells eines gedämpften harmonischen Oszillators (DHO) berechnet: Anregungsamplitude, Anregungsphase, Resonanzfrequenz und Verstärkungsfaktor. Zusätzlich werden die Anregungsfrequenzen laufend an die Resonanzfrequenz angepasst. Falls sich das System wie ein idealer gedämpfter harmonischer Oszillator verhält, sollten die ermittelten DHO-Parameter unabhängig von den genauen Anregungsfrequenzen sein. Anhand

### 3. Zusammenfassung

experimenteller Resonanzpeaks konnte jedoch gezeigt werden, dass reale Systeme vom DHO-Modell abweichen und sich besser mit dem im ersten Teil entwickelten Modell beschreiben lassen.

Mit diesem Modell wurde vorhergesagt, dass die berechnete Anregungsamplitude und der berechnete Verstärkungsfaktor fehlerhaft werden, wenn die Anregungsfrequenzen nicht symmetrisch um die Resonanzfrequenz liegen (Verfolgungsfehler). Die Fehler für die Anregungsamplitude und den Verstärkungsfaktor sind hierbei gleich groß, aber mit unterschiedlichem Vorzeichen und jeweils proportional zum Verfolgungsfehler. Diese Vorhersage wurde auf ferroelektrischem  $\text{LiNbO}_3$  bestätigt. Die Abweichungen vom DHO-Modell und die Größe des entstehenden Fehlers werden durch die sich ändernde Form der Federbalkenschwingung bestimmt. Anschließend wurde der Einfluss des Verfolgungsfehlers anhand von Messungen auf dem Kathodenmaterial  $\text{LiCoO}_2$  demonstriert. Die Probe zeigt an unterschiedlichen Stellen unterschiedliche Kontaktresonanzfrequenzen. Während einer Messung können die Anregungsfrequenzen nicht beliebig schnell an die Kontaktresonanzfrequenz angepasst werden, wodurch ein Verfolgungsfehler entsteht. Dieser Verfolgungsfehler führt zu Artefakten in der berechneten Anregungsamplitude, die durch einen Vergleich mit dem Verfolgungsfehler und dem Verstärkungsfaktor identifiziert werden können. Dieser Vergleich sollte generell bei DART-Messungen durchgeführt werden, um reale Effekte von Artefakten aus der Resonanzanalyse zu unterscheiden.

## 4. Summary

This thesis mainly analyzes the cantilever dynamics in electrochemical strain microscopy (ESM) measurements. First, a comprehensive model was developed and described mathematically. Next, its implications for practical measurements and their analysis was discussed theoretically and demonstrated practically. It was shown how to quantify the phase and amplitude of the signal and how different excitation types can be distinguished. Additionally, it was demonstrated that insufficient frequency tracking leads to systematic errors in dual AC resonance tracking measurements.

In the first part, a model for the cantilever dynamics in ESM was developed. This model was then applied to quantify the phase between the applied AC bias and the resulting strain or electrostatic forces.

In ESM measurements, an AC bias is applied to the cantilever, leading to ionic and electronic transport within the sample. This causes a periodical sample strain as well as periodical electrostatic forces. Both excite the cantilever oscillation which is measured with an optical beam deflection setup. In order to obtain the real strain or electrostatic force, the cantilever dynamics have to be analyzed. In this paper, a detailed model of the cantilever dynamics was developed and described mathematically. The model combines properties of previous models and contains additional aspects, making it much more detailed than previous models. The most important novelties are the inclusion of the tip mass as well as a non-uniform electrostatic excitation of the lever.

The model was then used to quantify the phase between the applied AC bias and the resulting strain or electrostatic forces. The measured phase between the AC bias and the measured signal also includes a phase delay between the excitation and the cantilever motion as well as an instrumental phase offset. The model shows that the delay between excitation and cantilever motion is inversely proportional to the damping strength and can be neglected for typical measurements. In the next step, a sample with a known phase between AC bias and strain was used to determine the instrumental phase offset. Using different cantilevers, the instrumental phase offset was found to depend linearly on the frequency. In further measurements it was demonstrated how the instrumental phase offset and, if necessary, also the phase delay caused

#### *4. Summary*

by damping can be subtracted from the measured phase. The remaining signal is the desired phase between AC bias and strain or electrostatic forces.

In the second part, the resonance peak analysis techniques dual AC resonance tracking (DART) and band excitation (BE) were compared. During the analysis, correlations between the measured contact resonance frequency and drive amplitude were found. Using the model from the first part, it was shown that both the contact resonance frequency and the sensitivity of the measured signal towards the excitation strength are determined by the contact stiffness. Thus, the non-uniform measured amplitude is not caused by a non-uniform excitation strength, but by a non-uniform sensitivity. The resulting correlations between contact resonance frequency and measured amplitude are different for the different excitation types. When comparing the experimental correlation with theoretical predictions, it was found that both on a mixed ionic-electronic conductor with low electronic conductivity and on a purely ion conducting glass ceramic, the electrostatic excitation dominates the signal. For the ion-conducting glass ceramic, the time constants for double layer formation (leading to electrostatic excitation) and chemical diffusion (leading to sample displacement) were estimated and it was found that only electrostatic excitation is expected.

In the third part, the sensitivity of the measured signal towards the excitation strength was analyzed in more detail. First, a procedure for obtaining simulation parameters from experimental quantities was developed. The lever mass and tip mass are calculated from the first and second free resonance. The contact parameters can then be adjusted to match the observed contact resonance properties.

Next, the shape of the cantilever oscillation was analyzed as a function of contact stiffness. We then compared the excitation power to the dissipated power. This allowed us to derive formulas for the sensitivity as a function of the cantilever oscillation shape. Thus, we could explain mathematically, why the sensitivities towards the different excitation types depends on the contact stiffness in different ways. Consequently, the four excitation types show different correlations between contact resonance frequency and apparent amplitude. A comparison between experimental and simulated correlations then allowed us to correctly determine the excitation type on both ferroelectric  $\text{LiNbO}_3$  and ion conducting soda-lime glass.

#### 4. Summary

This analysis was extended to higher bending modes, where the expected correlations were confirmed. Another way for identifying the excitation type is by comparing the relative sensitivities between the different bending modes. Again, both samples showed the expected behavior, with the soda-lime glass requiring a proper distinction between local and non-local electrostatic excitation. Additionally, the sensitivity of the signal towards non-local electrostatic excitation is strongly reduced in higher bending modes. This is caused by the nodes in the cantilever oscillation shape. Because of these nodes, only part of the cantilever can oscillate in phase with the excitation and the other part counteracts this motion. The non-local electrostatic excitation is usually an undesired signal contribution, as it does not contain information about the sample beneath the tip. Measuring in higher bending modes suppresses this contribution.

In the fourth part, errors caused by insufficient frequency tracking in DART measurements are analyzed. In DART measurements, the amplitude and phase are each measured at two frequencies close to the resonance frequency. From the four measured quantities, the four parameters of the damped harmonic oscillator (DHO) model are calculated: drive amplitude, drive phase, resonance frequency and amplification factor. Additionally, the excitation frequencies are adjusted according to the resonance frequency. For a system ideally described by the DHO model, the obtained DHO parameters should be independent of the exact excitation frequencies. However, experimental resonance peaks deviate from the DHO model, whereas the model developed in the first part offers a better description.

This model predicts errors in the calculated drive amplitude and calculated amplification factor, unless the excitation frequencies are symmetric around the resonance frequency (tracking error). The errors for drive amplitude and amplification factor are equal in magnitude but with opposite sign and are both proportional to the tracking error. This prediction was confirmed on ferroelectric  $\text{LiNbO}_3$ . The deviations from the DHO model and the magnitude of the resulting error are both determined by changes in the cantilever oscillation shape. Next, the influence of tracking errors was demonstrated on the cathode material  $\text{LiCoO}_2$ . The contact resonance frequency is inhomogeneous across the sample. During the scan, the excitation frequencies could not be adjusted instantaneously, leading to tracking errors. These tracking errors lead to artifacts in the calculated drive amplitude, which can be identified by comparing it to the tracking error and amplification factor. This comparison is crucial for DART measurements in order to distinguish real effects from tracking error artifacts.

## 5. Kumulativer Teil

In diesem Kapitel werden die Veröffentlichungen, die Teil dieser Dissertation sind, zusammengefasst. Die hier gezeigten Abbildungen sind jeweils übersetzte Versionen der Abbildungen in den Originalveröffentlichungen. Die Originalveröffentlichungen sind im Anhang aufgeführt.

### **5.1 Ein theoretisches Modell für die Federbalkendynamik in der Kontaktresonanz-Rasterkraftmikroskopie und dessen Anwendung auf die Phasenkalibration in der Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie und der elektrochemischen Verformungsmikroskopie**

Stephan Bradler, Stefan Renato Kachel, André Schirmeisen, Bernhard Roling:

A theoretical model for the cantilever motion in contact-resonance atomic force microscopy and its application to phase calibration in piezoresponse force and electrochemical strain microscopy

*Journal of Applied Physics* **2016**, 120, 165107.

In der elektrochemischen Verformungsmikroskopie wird an eine AFM-Spitze, die in Kontakt mit einer Probe ist, eine Wechselspannung angelegt. Dies führt zu chemischer Diffusion in der Probe und damit zu einer Verformung. Diese Verformung wird allerdings nicht direkt gemessen, sondern regt den Federbalken zum Schwingen an. Gemessen wird die Amplitude der Balkenschwingung, genauer die Amplitude des Winkels an der Stelle des Lasers. Um aus der gemessenen Balkenschwingung die tatsächliche Probenverformung zu erhalten, muss die Dynamik des Federbalkens in der Kontaktresonanz mathematisch formuliert und untersucht werden. Mit einem geeigneten Modell kann zusätzlich auch die Schwingung des Federbalkens

durch elektrostatische Kräfte beschrieben werden. In dieser Veröffentlichung wurde ein detailliertes Modell der Federbalkenschwingung entwickelt und mathematisch beschrieben. Anschließend wurde dieses Modell angewendet, um die Phase zwischen der angelegten Wechselspannung und der resultierenden Verformung und elektrostatischen Anregung zu quantifizieren.

Abbildung 18 zeigt eine schematische Darstellung des entwickelten Modells. Der Federbalken ist am hinteren Ende fixiert und am vorderen Ende mit der Spitze verbunden. Der mechanische Kontakt der Spitze mit der Probe wird durch eine Feder und einen Dämpfer für den vertikalen Kontakt und ebenso für den longitudinalen Kontakt beschrieben. Sowohl der Federbalken als auch die Probe unterhalb der Spitze können durch einen Winkel verkippt sein. Weiterhin berücksichtigt das Modell neben der Masse des Federbalkens auch die Masse der Spitze und zusätzlich zur Kontaktdämpfung auch Luftdämpfung. Im Rahmen des Modells kann die Schwingung durch vertikale und longitudinale Probenbewegung, eine lokale elektrostatische Kraft auf die Spitze und eine nicht-lokale elektrostatische Kraft auf den Federbalken angeregt werden. Eine Neuerung im hier entwickelten Modell ist, dass die nicht-lokale elektrostatische Kraft an verschiedenen Stellen des Federbalkens unterschiedlich groß ist, da der Abstand zur Probe nicht überall gleich ist.

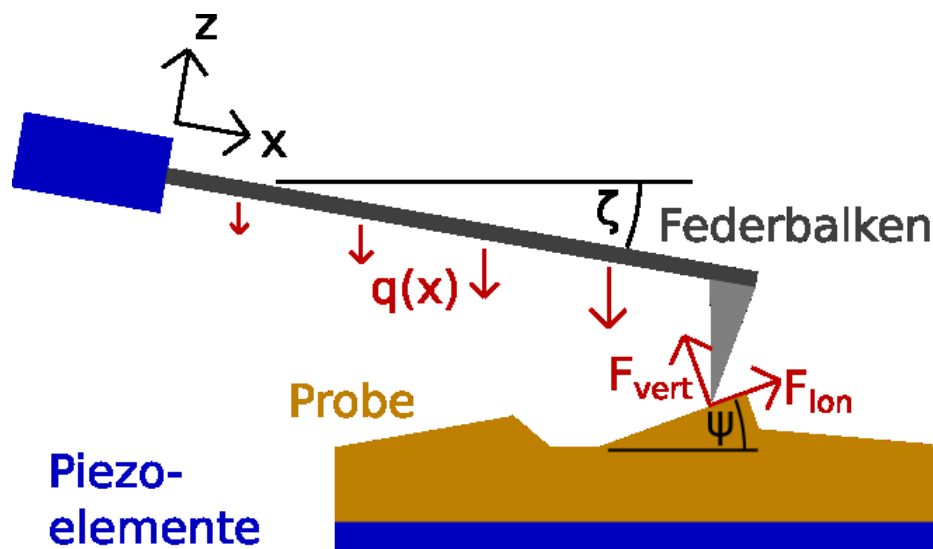


Abbildung 18: Vereinfachte Darstellung des hier entwickelten Federbalkenmodells. Die Anregungsarten (in rot) werden im Text erläutert. Der vertikale und longitudinale Kontakt werden mechanisch jeweils mit einer Feder und einem Dämpfer beschrieben (nicht dargestellt).

## 5. Kumulativer Teil

Tabelle 1 vergleicht das Modell mit früheren Modellen zur Federbalkendynamik in der Kontaktresonanz. Sowohl der mechanische Aspekt als auch die Anregung des Federbalkens werden hier am detailliertesten beschrieben. Die zusätzliche Balkenlänge über die Spitze hinaus im Modell von Balke *et al.* wird im hier entwickelten Modell als Teil einer effektiven Spitzenmasse betrachtet.

Tabelle 1: Vergleich der Federbalkenmodelle von Jesse *et al.*,<sup>[71]</sup> Balke *et al.*<sup>[72]</sup> und dem hier entwickelten Modell. Das Modell von Jesse *et al.* betrachtet die nicht-lokale elektrostatische Kraft als konstante Größe, im hier vorgestellten Modell ist sie ortsabhängig.

<b>Mechanik</b>	<b>Jesse <i>et al.</i></b>	<b>Balke <i>et al.</i></b>	<b>Hier</b>
Vertikale und longitudinale Kontaktsteifigkeit	x	x	x
Dämpfung	---	x	x
Balkenwinkel	---	x	x
Probenwinkel	---	---	x
Spitzenmasse	---	---	x
Balkenlänge über die Spitze hinaus	---	x	---
<b>Anregung</b>			
Vertikale Probenbewegung	x	x	x
Longitudinale Probenbewegung	x	---	x
Lokale elektrostatische Kraft	x	---	x
Nicht-lokale elektrostatische Kraft	(x)	---	x

Mathematisch wird die periodische Federbalkenauslenkung  $z$  als Funktion der Position  $x$  entlang der Balkenachse durch folgende Version der dynamischen Balkengleichung beschrieben:

$$\frac{d^4 z(x)}{dx^4} = \alpha^4 z(x) + \frac{q(x)}{EI} \quad (18)$$

Die Auslenkung  $z(x)$  ist eine komplexe Größe, deren Betrag die Amplitude der Schwingung und deren Phase die Phasenverschiebung gegenüber der Anregung beschreibt. Im Folgenden sind auch die Anregungsparameter die Amplituden periodischer Größen.  $E$  ist das Elastizitätsmodul des Federbalkens und  $I$  ist das Flächenträgheitsmoment des



## 5. Kumulativer Teil

Balkenquerschnitts. Die komplexe Wellenzahl  $\alpha$  hängt vom Luftdämpfungskoeffizienten  $\eta$ , der Balkenmasse  $m_L$  und der Balkenlänge  $L$  ab:

$$\alpha^4 = \frac{m_L}{EI L} * (\omega^2 - i\eta\omega) \quad (19)$$

Die nicht-lokale elektrostatische Kraft  $q(x)$  kann gemäß Gleichung (10) wie für einen Plattenkondensator berechnet werden. Genau genommen ist  $q(x)$  eine auf die Länge normierte Größe, weshalb statt der Fläche nur die Balkenbreite  $w$  benutzt wird. Da diese Kraft nicht in Richtung der Auslenkung wirkt, muss weiterhin der Balkenwinkel  $\zeta$  zwischen Balken und Probe mit einbezogen werden. Der Abstand  $d$  wird insbesondere von der Spitzenhöhe  $H$  bestimmt und ist im Bereich der Spitze ( $x = L$ ) am kleinsten.

$$q(d) = -\cos(\zeta) * \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r V_{AC} \Delta V w}{d^2} \quad (20)$$

$$d(x) = H * \cos(\zeta) + (L - x) * \sin(\zeta) \quad (21)$$

Für die Randbedingungen muss zunächst die Kontaktmechanik beschrieben werden. Die komplexen vertikalen und longitudinalen Kontaktmechanikterme  $k_{1c}$  und  $k_{2c}$  sind durch die zugehörigen Kontaktsteifigkeiten  $k_1$  und  $k_2$  sowie durch die entsprechenden Kontaktdämpfungskoeffizienten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  gegeben. Der Kontaktwinkel  $\theta$  ist die Summe des Balkenwinkels  $\zeta$  und des lokalen Probenwinkels  $\psi$ .

$$k_{1c} = k_1 + i\omega\gamma_1 \quad (22)$$

$$k_{2c} = k_2 + i\omega\gamma_2 \quad (23)$$

$$\theta = \zeta + \psi \quad (24)$$

Durch den Kontaktwinkel gehen diese Terme jeweils in beide Randbedingungen an der Spitze (Gleichungen (32) und (33)) ein, was mit den Hilfsfunktionen  $T$ ,  $X$  und  $U$  ausgedrückt werden kann. Hier muss auch die Spitzenmasse  $m_T$  berücksichtigt werden, die als Punktmasse im Schwerpunkt der Spitze beschrieben wird.

$$T = \frac{H^2}{EI} * (k_{1c} * (\sin \theta)^2 + k_{2c} * (\cos \theta)^2) - \left(\frac{H}{4}\right)^2 * \frac{m_T}{m_L} * \alpha^4 L \quad (25)$$

## 5. Kumulativer Teil

$$X = \frac{H}{EI} * \sin(\theta) * \cos(\theta) * (k_{2c} - k_{1c}) \quad (26)$$

$$U = \frac{1}{EI} * (k_{1c} * (\cos \theta)^2 + k_{2c} * (\sin \theta)^2) - \frac{m_T}{m_L} * \alpha^4 L \quad (27)$$

Im Bereich der Spitze findet die Anregung durch die vertikale und longitudinale Probenbewegung  $d_1$  und  $d_2$  sowie die lokale elektrostatische Kraft  $f_0$  statt, was sich mit einer vertikalen Kraft  $F_{vert}$  und einer longitudinalen Kraft  $F_{lon}$  beschreiben lässt:

$$F_{vert} = k_{1c}d_1 + f_0 \quad (28)$$

$$F_{lon} = k_{2c}d_2 \quad (29)$$

Die Randbedingungen der Amplitude der Auslenkung  $z(x)$  und ihrer Ableitungen sind an der Basis des Balkens ( $x = 0$ ) und bei der Spitze ( $x = L$ ) definiert und lauten:

$$z(0) = 0 \quad (30)$$

$$z'(0) = 0 \quad (31)$$

$$z''(L) = -Tz'(L) - Xz(L) + H * \cos(\theta) * F_{lon} - H * \sin(\theta) * F_{vert} \quad (32)$$

$$z'''(L) = Uz(L) + Xz'(L) - \cos(\theta) * F_{vert} - \sin(\theta) * F_{lon} \quad (33)$$

Aus der Differentialgleichung (18) und den vier Randbedingungen (30) - (33) können die Funktion  $z(x)$  und ihre Ableitungen berechnet werden. Das Messsignal wird durch die Verkipfung des Federbalkens, und damit der Ableitung der Auslenkung, oberhalb der Spitze beschrieben ( $z'(L)$ ). Diese komplexe Größe wird anschließend in ihre Amplitude und Phase zerlegt:

$$A = |z'(L)| \quad (34)$$

$$\varphi = -\tan^{-1} \left( \frac{\text{Im}[z'(L)]}{\text{Re}[z'(L)]} \right) \quad (35)$$

Mit Hilfe dieser mathematischen Beschreibung kann nun die Phase des Messsignals untersucht werden. In ESM wird die Phasenverschiebung  $\varphi_{dr}$  zwischen der angelegten Wechselspannung und dem gemessenen Signal erhalten. Idealerweise entspricht diese  $\varphi_{exc}$ , der

## 5. Kumulativer Teil

Phasenverschiebung zwischen der angelegten Wechselspannung und der Probenverformung, beziehungsweise der elektrostatischen Kraft. Aus  $\varphi_{exc}$  können Informationen über die Probe erhalten werden. Zusätzlich kann es aber auch eine Phasenverschiebung zwischen der Kraft auf den Federbalken und der Federbalkenschwingung geben, die Balkenphase  $\varphi_{lever}$ . Hierbei ist nicht die Verschiebung von  $90^\circ$  bei der Resonanzfrequenz gemeint, die durch die Analyse des Resonanzpeaks schon rausgerechnet wurde, sondern eine Phasenverschiebung durch Dämpfung des Systems. Ein letzter Beitrag zur gemessenen Phase kann durch die Elektronik des Messgeräts entstehen und zusätzlich das Signal verfälschen,  $\varphi_{instr}$ . Für die gemessene Phase  $\varphi_{dr}$  gilt also:

$$\varphi_{dr} = \varphi_{exc} + \varphi_{lever} + \varphi_{instr} \quad (36)$$

Um hieraus die gewünschte Phase  $\varphi_{exc}$  zu erhalten, müssen  $\varphi_{lever}$  und  $\varphi_{instr}$  bekannt sein. Mit Hilfe des Modells kann direkt  $\varphi_{lever}$  berechnet werden. Das wesentliche Resultat ist, dass  $\varphi_{lever}$  invers proportional zum Verstärkungsfaktor  $Q$  ist:

$$\varphi_{lever} = a * \frac{1}{Q} \quad (37)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $a$  hängt von den konkreten Parametern ab, liegt aber typischerweise im Bereich von  $\pm 200^\circ$ . Das bedeutet, dass für einen typischen Wert von  $Q = 100$  nur ein Balkenbeitrag zur gemessenen Phase von ca.  $2^\circ$  erwartet wird, was kleiner ist als die Messungenauigkeit.

Der instrumentelle Phasenbeitrag kann auf Proben bestimmt werden, bei denen  $\varphi_{exc}$  bekannt ist. Auf der Testprobe, Soda-Lime Glas, wird bei positiver und negativer Gleichspannung ein  $\varphi_{exc}$  von  $0^\circ$  bzw.  $-180^\circ$  erwartet. Da aus den theoretischen Berechnungen auch die Balkenphase abgeschätzt werden kann, muss der Rest des Phasensignals instrumentell bedingt sein. Dies wurde für mehrere Federbalken mit unterschiedlichen Kontaktresonanzfrequenzen durchgeführt. Es zeigt sich, dass dieser instrumentelle Beitrag linear mit der Frequenz steigt, siehe Abbildung 19.

## 5. Kumulativer Teil

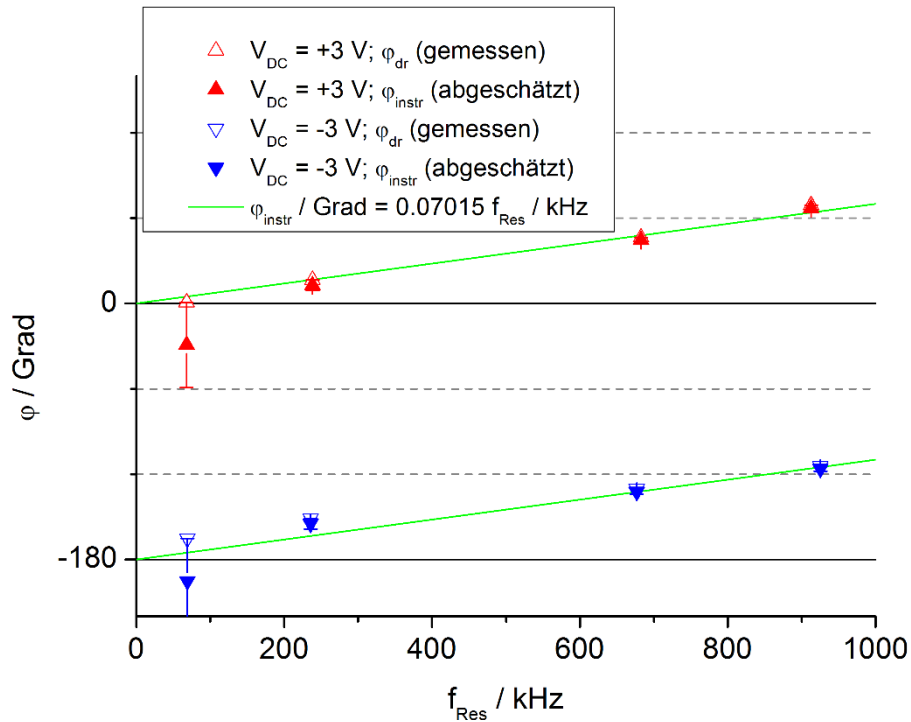


Abbildung 19: Gemessene Anregungsphase und daraus abgeschätzter instrumenteller Phasenfehler auf Soda-Lime Glas. Die Abschätzung erfolgt durch Abzug der Balkenphase von der gemessenen Phase, wonach die Phase nur noch um den instrumentellen Fehler von  $0^\circ$  bzw.  $-180^\circ$  abweichen sollte.

Auf diese Weise kann der instrumentelle Phasenfehler für ein bestimmtes Messsystem kalibriert werden. Bei der Messung auf einem unbekannten Material wird nun einfach der instrumentelle Phasenfehler bei der gemessenen Frequenz vom Messsignal abgezogen. Gegebenenfalls kann auch der erwartete Phasenfehler durch die Dämpfung korrigiert werden, was allerdings nur bei starker Dämpfung nötig ist. Bei Testmessungen auf ferroelektrischem periodisch gepoltem  $\text{LiNbO}_3$  (*periodically poled lithium niobate*, PPLN) und Ionen-leitendem Soda-Lime Glas konnte so eine korrigierte Phase erhalten werden, die dem erwarteten Verhalten entspricht und damit die hier entwickelte Methode bestätigt, siehe Abbildung 20.

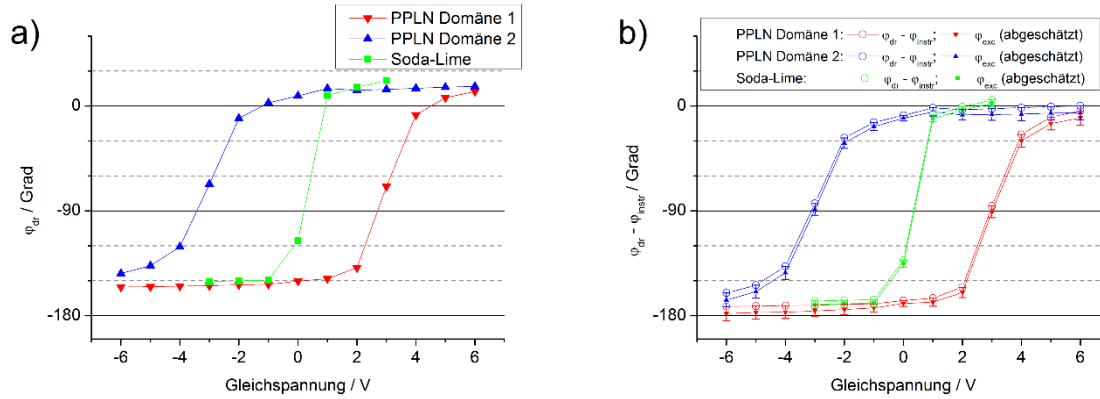


Abbildung 20: Phasenkorrektur auf PPLN und Soda-Lime Glas. a) Gemessene Anregungsphase, b) Anregungsphase, die um den instrumentellen Phasenfehler (leere Kreise), beziehungsweise zusätzlich um die Balkenphase (volle Symbole) korrigiert wurden. Erwartet werden je nach Gleichspannung Anregungsphasen von 0 ° bzw. -180 °.

## Erklärung des Eigenanteils

Erste Untersuchungen zum Einfluss der Federbalkendynamik auf das Phasensignal habe ich bereits in der vorangehenden Masterarbeit durchgeführt. Dort wurde das Modell von Jesse *et al.* leicht modifiziert, indem die longitudinale Kontaktmechanik komplett ignoriert und dafür eine vertikale Kontaktdämpfung eingeführt wurde. Gemäß Gleichung (37) konnte ich zeigen, dass die Balkenphase für schwache Dämpfung vernachlässigbar sein muss und ein starker instrumenteller Phasenfehler vorliegt. Der Proportionalitätsfaktor wurde dort allerdings nicht quantifiziert.

In einem Forschungspraktikum von Stefan Kachel im Rahmen seines Masterstudiengangs unter meiner Anleitung arbeiteten wir gemeinsam an der mathematischen Formulierung der Differentialgleichung und Randbedingungen im hier vorgestellten detaillierteren Modell. Wir entwickelten erfolglose Lösungsansätze zur Berechnung der Federbalkendynamik mittels iterativer Näherungsverfahren. Teile des hierfür von Stefan Kachel geschriebenen Programmcodes, insbesondere das Einlesen und Ausgeben der Daten, wurden auch für folgende automatisierte Berechnungen verwendet.

Im Folgenden fand ich eine Methode zur direkten Berechnung der Balkenschwingung aus der gegebenen Differentialgleichung mit den zugehörigen Randbedingungen. Ich schrieb ein

entsprechendes Programm zur automatisierten Berechnung, mit dem nun auch die Balkenphase quantifiziert werden konnte. Anschließend führte ich die Experimente durch, mit deren Hilfe die Frequenzabhängigkeit des instrumentellen Phasenfehlers gezeigt wurde.

Die Veröffentlichung wurde von mir geschrieben und gemeinsam mit Bernhard Roling überarbeitet. Stefan Kachel und André Schirmeisen gaben abschließend einzelne Hinweise, die ebenfalls eingearbeitet wurden. Ich übernahm die Korrespondenz mit der Zeitschrift *Journal of Applied Physics*. Die Revision nach Erhalt der Gutachten wurde von mir in enger Absprache mit Bernhard Roling und der Zustimmung von André Schirmeisen durchgeführt.

## **5.2 Korrelation zwischen Anregungsamplitude und Resonanzfrequenz in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie: Einfluss elektrostatischer Kräfte**

Valon Lushta, Stephan Bradler, Bernhard Roling, André Schirmeisen:

Correlation between drive amplitude and resonance frequency in electrochemical strain microscopy: Influence of electrostatic forces

*Journal of Applied Physics* **2017**, 121, 224302.

Die extrem hohe Sensitivität von ESM liegt unter anderem an der Signalverstärkung durch die Resonanz des Federbalkens. Hierbei muss allerdings unterschieden werden, welcher Anteil des Signals die tatsächliche Anregungsstärke ist und wie viel durch die Resonanzverstärkung kommt. Hierzu gibt es zwei Methoden, die Bandanregung (BE) und die Dualfrequenz-Resonanzverfolgung (DART). Beide Methoden beschreiben die Verstärkung mathematisch als gedämpften harmonischen Oszillator. Die vier Parameter dieses Systems,  $A_{dr}$ ,  $\varphi_{dr}$ ,  $f_{Res}$  und  $Q$  werden jedoch unterschiedlich ermittelt. Dieser Artikel vergleicht die beiden Methoden in praktischen Messungen. Dabei wurden Korrelationen zwischen der Kontaktresonanzfrequenz und der gemessenen Amplitude beobachtet, die mit dem in der vorherigen Veröffentlichung vorgestellten Modell der Federbalkendynamik erklärt werden können.

Abbildung 21 zeigt das Messprinzip von BE und DART. Bei DART werden Amplitude und Phase bei zwei Frequenzen gemessen und aus diesen vier Messgrößen die vier DHO-Parameter berechnet (a). Bei BE wird der Federbalken bei allen Frequenzen im Bereich des Peaks angeregt und das zugehörige Signal gemessen (b). Die DHO-Parameter werden nun durch einen Fit des Signals mit den DHO-Funktionen für Frequenz und Phase erhalten.

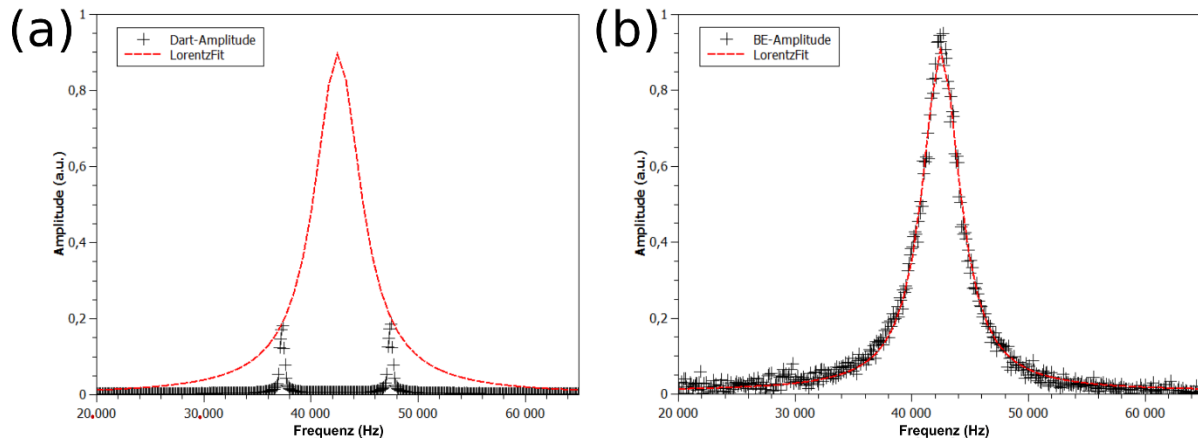


Abbildung 21: Darstellung des gemessenen Amplitudensignals (schwarz) und des ermittelten Resonanzpeaks (rot) in DART- (a) und BE-Messungen (b). Zusätzlich zur Amplitude wird jeweils auch das Phasensignal gemessen (nicht gezeigt).

Ein Problem bei DART besteht darin, dass die Resonanzfrequenz von den lokalen Eigenschaften der Probe abhängt und sich daher während des Scans ändert. Die Anregungsfrequenzen werden zwar ständig nachgeregelt, um möglichst symmetrisch um die Resonanzfrequenz zu liegen, diese Regelung ist aber nicht beliebig schnell. Die Resonanzverfolgung wurde anhand von ESM-Messungen auf einer Lithiumionen leitenden Glaskeramik (LIC-GC) und dem Kathodenmaterial  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  (LMNO) untersucht, siehe Abbildung 22.

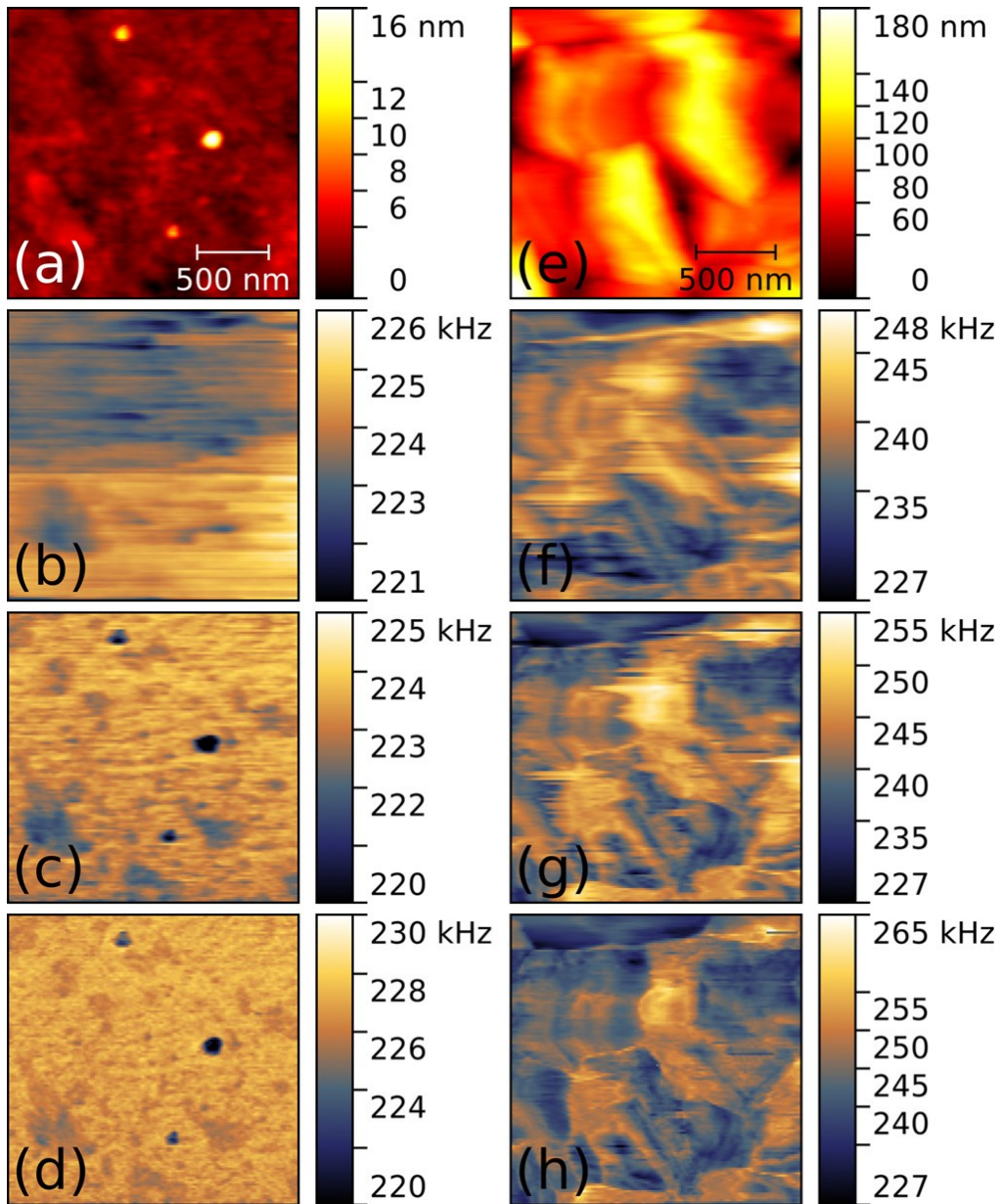


Abbildung 22: Resonanzverfolgung in DART-Messungen auf LIC-GC (a-d) und LMNO (e-h) bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten. a), e) Topographie der Proben; b), c), f), g) mittlere Anregungsfrequenz bei einer Scangeschwindigkeit von 2,0  $\mu\text{m/s}$  (b), 0,4  $\mu\text{m/s}$  (c), 3,6  $\mu\text{m/s}$  (f), 3,6  $\mu\text{m/s}$  (g); d), h) berechnete Resonanzfrequenzen.

Abbildung 22 (d) und (h) zeigen die tatsächlichen Resonanzfrequenzen, die aus der DART-Auswertung erhalten wurden. Bei Scans mit einer moderaten Scangeschwindigkeit (b, f) kann die Anregungsfrequenz nicht schnell genug geregelt werden, um nah an der Resonanzfrequenz zu sein. Erst bei sehr langsamen Scans (c, g) funktioniert die Frequenzverfolgung weitestgehend zuverlässig. Dies hängt auch von der Probe ab. LIC-GC ist eine sehr flache Probe (a), bei der



die Resonanzfrequenz nur in einem Bereich von 10 kHz schwankt (d). LMNO ist deutlich rauer (e) und die Resonanzfrequenz schwankt um bis zu 40 kHz (h). Daher funktioniert die Resonanzverfolgung auf LIC-GC (c) besser als auf LMNO (g). Die Bandanregung regt immer im Bereich der Resonanzfrequenz an, sofern das Frequenzband breit genug gewählt wurde. Allerdings ist die Bandanregung langsam, da viele Frequenzen gemessen werden müssen. Schnellere Messungen können daher als Vorteil von DART angesehen werden. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass für eine verlässliche Resonanzverfolgung ähnlich langsam gemessen werden muss wie in der Bandanregung.

Bei der Auswertung der Messdaten fiel weiterhin auf, dass Bereiche mit geringerer Resonanzfrequenz häufig eine höhere Amplitude zeigten. Dies kann quantitativ durch eine lineare Regression beschrieben werden, siehe Abbildung 23. Hier entspricht jeder Datenpunkt einem Pixel im Bild.

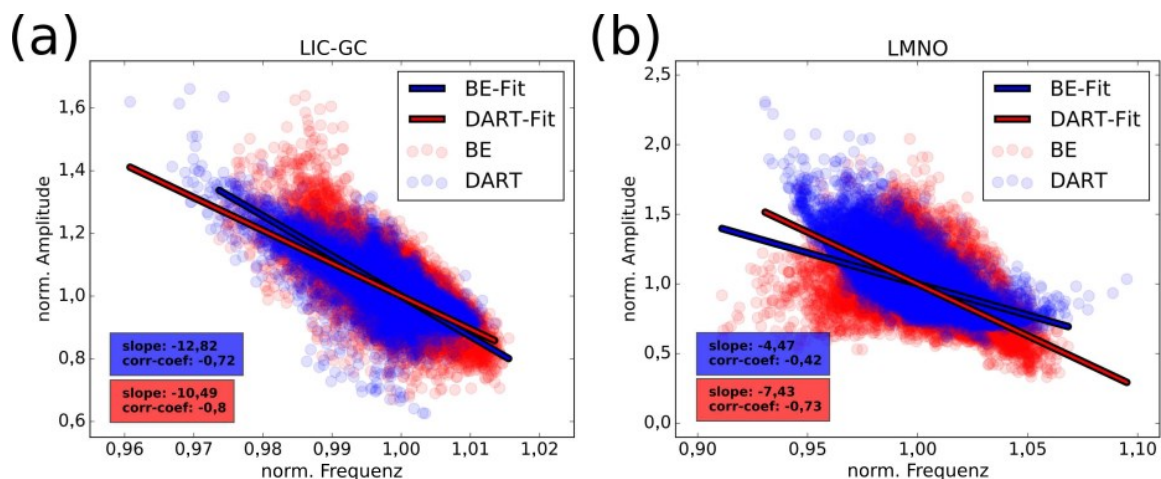


Abbildung 23: Experimentelle Korrelation zwischen gemessener Amplitude und gemessener Resonanzfrequenz auf LIC-GC (a) und LMNO (b).

Der Ursprung dieser Korrelation konnte durch einen Vergleich mit simulierten Daten aufgeklärt werden. Die Simulationsparameter wurden so gewählt, dass sie möglichst gut mit den experimentellen Größen übereinstimmen. Die verschiedenen Kontaktresonanzfrequenzen wurden durch eine Variation der Kontaktsteifigkeit erhalten. Dies führt aber nicht nur zu anderen Resonanzfrequenzen, sondern auch zu einer Änderung der Balkenform während der Schwingung, wie in Abbildung 24 gezeigt.

## 5. Kumulativer Teil

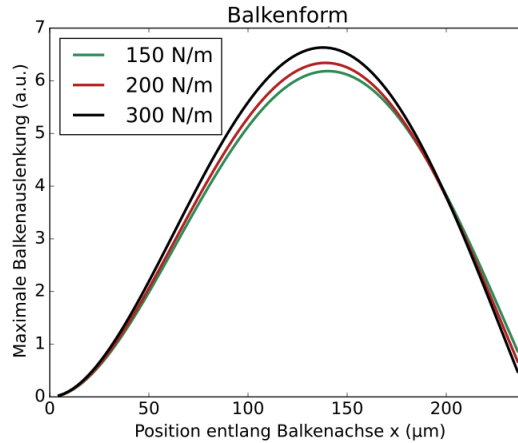


Abbildung 24: Amplitude der Balkenschwingung bei verschiedenen Kontaktsteifigkeiten.

Das bedeutet, dass sich mit der Kontaktsteifigkeit auch die Sensitivität des Signals gegenüber der Anregung ändert. Entsprechend ergibt sich bei verschiedenen Resonanzfrequenzen (Kontaktsteifigkeiten) auch ein unterschiedliches Messsignal, selbst wenn die eigentliche Anregungsstärke gleich bleibt. In den hier betrachteten Messungen haben weichere Bereiche der Probe eine scheinbar höhere Amplitude, da hier die Sensitivität größer ist. Dies kann leicht zu falschen Interpretationen führen. Ein wichtiger Aspekt ist, dass die Richtung und Stärke der Korrelation zwischen Resonanzfrequenz und Amplitude von der Anregungsart abhängt. Durch einen Vergleich der experimentellen Korrelation mit den für die verschiedenen Anregungsarten erwarteten Korrelationen lässt sich somit abschätzen, welche Anregungsart das Messsignal dominiert, siehe Abbildung 25.

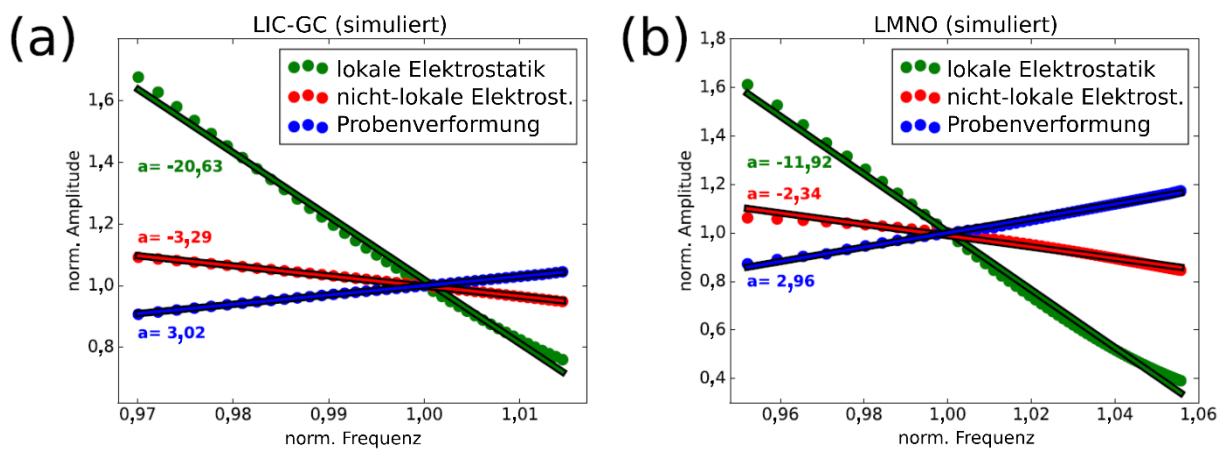


Abbildung 25: Simulierte Korrelation zwischen gemessener Amplitude und Resonanzfrequenz für LIC-GC (a) und LMNO (b).

Der Verlauf der Korrelation für die verschiedenen Anregungsarten kann wie folgt verstanden werden: Eine höhere Kontaktsteifigkeit behindert die Bewegung der Spitze. Daher sinkt die Sensitivität gegenüber der lokalen elektrostatischen Kraft bei höheren Kontaktsteifigkeiten (Resonanzfrequenzen). Bei der nicht-lokalen elektrostatischen Kraft ist dies schwächer ausgeprägt, da nur ein Teil der Kraft in der Nähe der Spitze wirkt. Die Anregung durch eine vertikale Probenverformung, wie sie für Vegard-Verformung erwartet wird, zeigt sogar eine leicht positive Steigung. Auch hier wird die Bewegung der Spitze eingeschränkt, andererseits ist die anregende Kraft proportional zur Kontaktsteifigkeit, siehe Gleichung (28). Diese beiden Effekte heben sich größtenteils auf und führen zur leicht positiven Steigung.

Ein Vergleich der experimentellen und der simulierten Korrelation zeigt, dass auf beiden Proben elektrostatische Kräfte einen signifikanten Signalbeitrag leisten. Auf LIC-GC entspricht dies der Erwartung, wie aus Abschätzungen der Zeitskala verschiedener Prozesse folgt: Die Doppelschichtbildung, die zur elektrostatischen Kraft beiträgt, hat für den Spitzenradius von 15 nm eine Zeitkonstante von ca. 75 ns und kann daher bei Frequenzen von mehreren 100 kHz gemessen werden. Die chemische Diffusion, die für eine Vegard-Verformung notwendig ist, hat im vorliegenden Fall hingegen eine Zeitkonstante von mindestens 1 s und ist damit viel zu langsam, um zum ESM-Signal beizutragen. Dies liegt an der extrem niedrigen elektronischen Leitfähigkeit des Materials. Auf dem Gemischtleiter LMNO ist eine Vegard-Verformung prinzipiell möglich, allerdings ist auch bei diesem Material die elektronische Leitfähigkeit sehr niedrig. In der Literatur wird die Vegard-Verformung als wesentlicher Anregungsmechanismus für solche Gemischtleiter angesehen. Unsere Messungen und Simulationen zeigen jedoch, dass elektrostatische Kräfte auch hier einen großen Anteil am Messsignal haben.

### **Erklärung des Eigenanteils**

Sämtliche Messungen wurden von Valon Lushta geplant und durchgeführt. Ich habe die simulierten Daten berechnet, interpretiert und den zugehörigen Text im Manuskript verfasst. Die Abschätzung der Zeitskalen für die Doppelschichtbildung und chemische Diffusion in LIC-GC wurden von mir in Zusammenarbeit mit Bernhard Roling durchgeführt und ins Manuskript eingearbeitet. Der Rest des Manuskripts wurde zunächst von Valon Lushta verfasst. Alle vier Autoren, insbesondere André Schirmeisen und Bernhard Roling, haben Teile des Manuskripts

überarbeitet. Die Korrespondenz mit der Zeitschrift Journal of Applied Physics wurde von Valon Lushta übernommen.

### 5.3 Amplitudenquantifizierung in Kontaktresonanz-basierter spannungsmodulierter Kraftspektroskopie

Stephan Bradler, André Schirmeisen, Bernhard Roling:

Amplitude quantification in contact-resonance-based voltage-modulated force spectroscopy

*Journal of Applied Physics* **2017**, 122, 65106.

In der elektrochemischen Verformungsmikroskopie soll eine periodische vertikale Probenverformung ermittelt werden, gemessen wird jedoch das Signal des Photodetektors. Um aus dem Detektorsignal die Probenverformung zu erhalten, muss die Federbalkendynamik betrachtet werden. Balke *et al.* konnten anhand eines einfacheren Modells der Federbalkendynamik bereits zeigen, dass der benötigte Umrechnungsfaktor von der Form der Federbalkenschwingung abhängt, die für jeden Einzelfall ermittelt werden muss.<sup>[15]</sup> In dieser Veröffentlichung wird dies anhand des Modells aus der ersten Veröffentlichung genauer analysiert.

Zunächst müssen die Parameter für die Simulationen bestimmt werden. Die meisten Größen sind generell bekannt oder können leicht bestimmt werden. In der Regel nicht bekannt sind die Balkenmasse, die effektive Spitzenmasse, die Kontaktsteifigkeit und die Dämpfungskoeffizienten. Diese Größen werden aus den Resonanzfrequenzen und Verstärkungsfaktoren der ersten beiden freien Resonanzen und der Kontaktresonanz erhalten. Hierbei werden die Modellparameter iterativ optimiert, bis die Simulation mit den experimentellen Resonanzparametern übereinstimmt. Es ist wichtig, hierbei die Spitzenmasse zu berücksichtigen, da sonst eine falsche Kontaktsteifigkeit erhalten wird, siehe Abbildung 26.

## 5. Kumulativer Teil

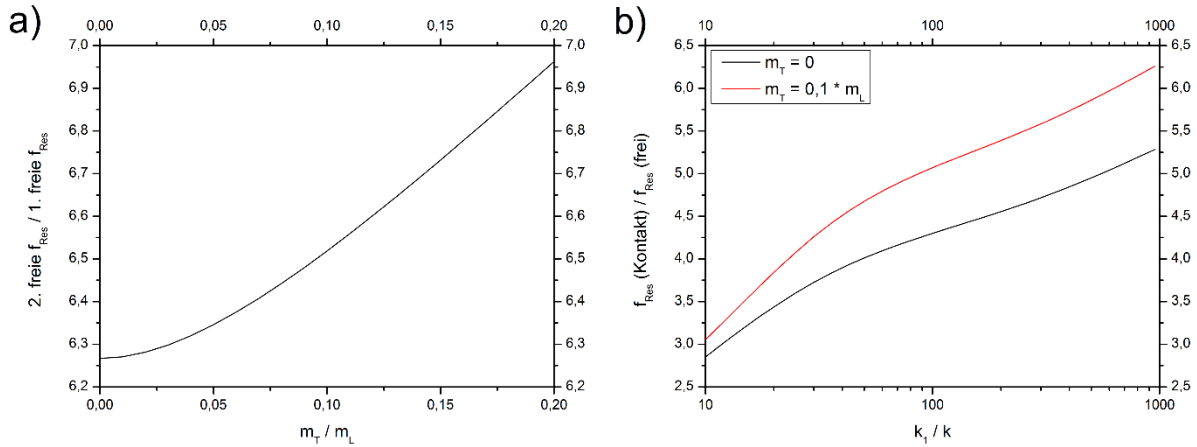


Abbildung 26: Bestimmung der Simulationsparameter aus experimentellen Größen. a) Das Verhältnis der Spitzenmasse zur Balkenmasse wird aus dem Verhältnis der ersten beiden freien Resonanzfrequenzen erhalten. b) Die Kontaktsteifigkeit wird anschließend aus der Kontaktresonanz berechnet. Hierbei ist es wichtig, das Verhältnis von Spitzenmasse und Balkenmasse vorher bestimmt zu haben.

Die Kontaktsteifigkeit  $k_1$ , genauer ihr Verhältnis zur Federkonstante des Balkens  $k$ , ist der wichtigste Parameter für die Form der Balkenschwingung in der Kontaktresonanz, siehe Abbildung 27a. Das gemessene Detektorsignal ist proportional zur Steigung oberhalb der Spitze, wo der Laser reflektiert wird. Dies bedeutet, dass bei unterschiedlichen Kontaktsteifigkeiten ein unterschiedliches Signal gemessen wird, trotz gleicher Anregungsstärke. Dieses Signal kann ins Verhältnis zum Signal bei einer statischen Probenverformung gesetzt werden, wie sie zur Kalibration des Detektorsignals genutzt wird. Dieses Verhältnis zwischen dynamischer und statischer Sensitivität wird als Formfaktor  $\lambda$  bezeichnet:

$$\lambda = \frac{\text{dynamische Sensitivität}}{\text{statische Sensitivität}} \quad (38)$$

Abbildung 27b zeigt den Formfaktor als Funktion der Kontaktsteifigkeit. Die markierten Punkte entsprechen den gleich gefärbten Kurven in Abbildung 27a. Dieses prinzipielle Verhalten wurde auch von Balke *et al.* erhalten.<sup>[72]</sup> Für praktische Messungen muss nun die mit der statischen Kalibration ermittelte scheinbare Verformung durch  $\lambda$  geteilt werden, um die tatsächliche periodische Verformung zu erhalten.

## 5. Kumulativer Teil

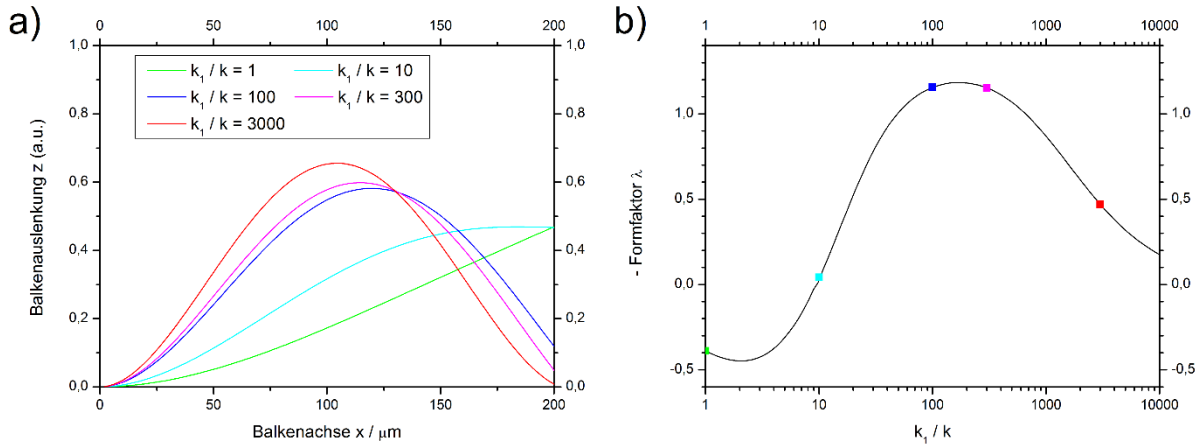


Abbildung 27: a) Form der Balkenschwingung bei verschiedenen Verhältnissen zwischen Kontaktsteifigkeit und Federkonstante des Balkens. b) Formfaktor als Funktion der Kontaktsteifigkeit. Die Punkte in b) entsprechen den gleichfarbigen Kurven in a).

Als nächstes wurde betrachtet, warum eine bestimmte Schwingungsform einem bestimmten Formfaktor entspricht. Die entscheidende Überlegung hierbei ist, dass die durch Anregung eingebrachte Leistung der durch Dämpfung dissipierten Leistung entsprechen muss. Es konnte gezeigt werden, dass für einen vereinfachten Fall ohne Kontaktwinkel und Spitzenmasse für den Formfaktor Folgendes gilt:

$$\lambda = \frac{2L * \cos(\zeta)}{3} * \frac{k_1}{m_L \omega^2} * \frac{|z(L) * z'(L)|}{\langle |z(x)|^2 \rangle} \quad (39)$$

Der erste Bruch beschreibt die inverse statische Sensitivität. Der zweite Bruch gibt das Verhältnis von Kontaktsteifigkeit zu Balkensteifigkeit an, da  $m_L \omega^2$  proportional zu  $k$  ist. Der letzte Bruch hängt von der Federbalkenform ab. Er ist proportional zur absoluten Balkenauslenkung an der Spitze  $z(L)$ , zur Steigung an dieser Stelle  $z'(L)$  und invers proportional zur mittleren quadratischen Auslenkung über den gesamten Balken  $\langle |z(x)|^2 \rangle$ . Tendenziell steigt der Formfaktor zunächst mit der Kontaktsteifigkeit, da er zu dieser proportional ist. Andererseits behindert eine hohe Kontaktsteifigkeit die Bewegung der Spitze, wodurch  $z(L)$  und  $z'(L)$  klein gegenüber  $\langle |z(x)|^2 \rangle$  werden.

Ähnliche Ausdrücke lassen sich auch für die anderen Anregungsarten finden. Im Gegensatz zur vertikalen Probenverformung können diese jedoch nicht sinnvoll mit der statischen Kalibration verglichen werden. Stattdessen wird die gemessene Amplitude auf  $s$ , die Sensitivität des Detektorsignals gegenüber  $z'(L)$ , normiert:

## 5. Kumulativer Teil

$$\frac{A_{drive}(f_0)}{s} = \frac{f_0}{m_L \omega^2} * \frac{|z(L) * z'(L)|}{\langle |z(x)|^2 \rangle} \quad (40)$$

$$\frac{A_{drive}(d_2)}{s} = \frac{k_2 d_2 H}{m_L \omega^2} * \frac{|z'(L)|^2}{\langle |z(x)|^2 \rangle} \quad (41)$$

$$\frac{A_{drive}(q(x))}{s} = \frac{1}{m_L \omega^2} * \frac{|z'(L)|}{\langle |z(x)|^2 \rangle} * \left| \int_0^L q(x) * z(x) dx \right| \quad (42)$$

Die Abhängigkeit der Sensitivität gegenüber der lokalen elektrostatischen Kraft  $f_0$  von der Balkenform ist identisch zur vertikalen Probenverformung, da die Kraft in die gleiche Richtung wirkt. Allerdings ist das Signal hier nicht proportional zur Kontaktsteifigkeit, so dass die Sensitivität mit steigender Kontaktsteifigkeit tendenziell abnimmt. Die longitudinale Probenverformung  $d_2$  wirkt in eine andere Richtung, daher muss hier der Faktor  $z(L)$  durch  $z'(L)$  ersetzt werden. Die nicht-lokale elektrostatische Kraft  $q(x)$  wirkt auf den gesamten Balken. Entsprechend muss in diesem Fall das Produkt aus  $q(x)$  und  $z(x)$  über den gesamten Balken integriert werden. In praktischen Fällen müssen auch der Kontaktwinkel und die Spitzenmasse mit einbezogen werden, was für eine numerische Berechnung kein Problem ist. Allerdings werden die Gleichungen (39) - (42) dadurch deutlich weniger anschaulich.

Diese Abhängigkeiten der jeweiligen Sensitivitäten von der Kontaktsteifigkeit und Balkenform führen auch zu Korrelationen zwischen der gemessenen Resonanzfrequenz und der scheinbaren Amplitude. Schwankungen in der Kontaktsteifigkeit ändern nämlich nicht nur die Sensitivität des Signals gegenüber der Anregungsstärke, sondern wie in Abbildung 26 gezeigt auch die Kontaktresonanzfrequenz. Dadurch, dass die Sensitivität für die verschiedenen Anregungsarten auf unterschiedliche Weise von der Kontaktsteifigkeit und Balkenform abhängt, ergeben sich auch unterschiedliche Steigungen in der Korrelation zwischen scheinbarer Amplitude und Resonanzfrequenz. Die experimentell gemessene Korrelation kann nun mit den simulierten Korrelationen verglichen werden, um zu ermitteln, welche Anregungsart vorliegt, siehe Abbildung 28. Beide untersuchten Proben zeigen das erwartete Verhalten: vertikale Probenbewegung  $d_1$  auf ferroelektrischem  $\text{LiNbO}_3$ , elektrostatische Kräfte  $f_0$  und  $q$  auf dem reinen Ionenleiter Soda-Lime Glas.

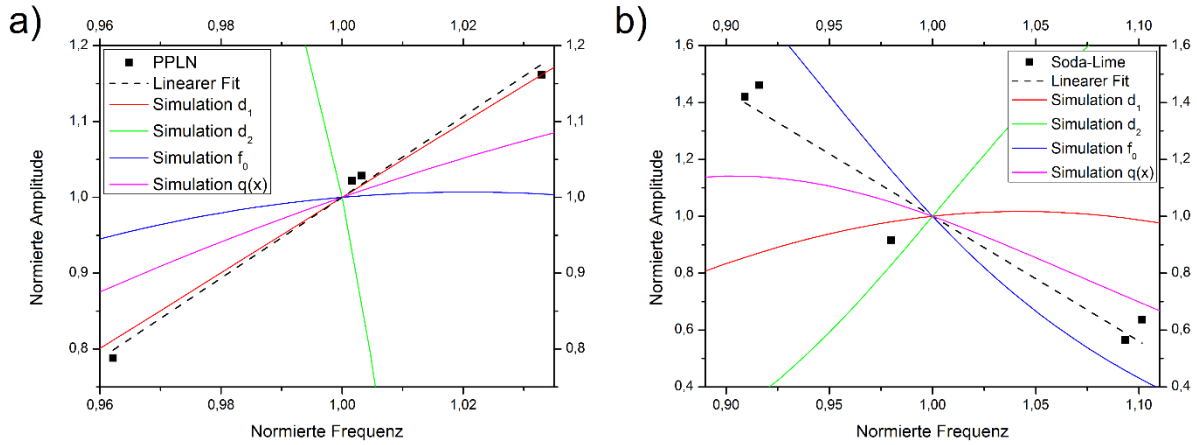


Abbildung 28: Korrelationen zwischen gemessener Amplitude und Resonanzfrequenz auf a) ferroelektrischem  $\text{LiNbO}_3$  (PPLN) und b) Soda-Lime Glas, jeweils verglichen mit simulierten Korrelationen für die verschiedenen Anregungsarten.

Die bisherigen Überlegungen können auch auf höhere Biegemoden angewendet werden. Die Gleichungen des Modells sind auch hier gültig. Allerdings ist die effektive Balkensteifigkeit hier höher als in der ersten Biegemode, so dass sich die Formfaktorkurve verschiebt. Da das Verhältnis  $k_1/k$  zwischen Kontaktsteifigkeit und Federkonstante  $k$  des Balkens nicht direkt gewählt werden kann, eröffnet dies mehr Möglichkeiten, nah an einem Extremum der Formfaktorkurve zu messen. In diesen Bereichen ist die Sensitivität maximal und ändert sich wenig mit der Kontaktsteifigkeit. Auch für höhere Biegemoden wurde die Korrelation zwischen Amplitude und Frequenz analysiert. Insgesamt zeigte sich hierbei eine gute Übereinstimmung zwischen dem erwarteten und dem experimentell beobachteten Verhalten. Diese Übereinstimmung war allerdings nicht immer perfekt und für eine klare Zuordnung ist es sinnvoll, die Korrelation in möglichst vielen Biegemoden zu vergleichen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die jeweiligen Amplituden zwischen den verschiedenen Biegemoden zu vergleichen, siehe Abbildung 29. Auch hier wird für die verschiedenen Anregungsarten ein unterschiedliches Verhalten erwartet. Auf  $\text{LiNbO}_3$  wird eine gute Übereinstimmung zwischen dem Experiment und dem erwarteten Verhalten für  $d_1$  beobachtet. Allerdings kann allein aus diesem Vergleich nicht ausgeschlossen werden, dass die Anregung über  $f_0$  erfolgt. Daher sollte hier auch die Korrelation zwischen Amplitude und Frequenz in den einzelnen Biegemoden betrachtet werden. Auf Soda-Lime Glas scheinen die experimentellen Ergebnisse zunächst nicht zu den erwarteten Anregungsarten  $f_0$  und  $q(x)$  zu passen. Allerdings liegt hier eine Kombination der beiden Anregungsarten vor. Der Beitrag von  $q(x)$  kann mit



## 5. Kumulativer Teil

Hilfe des Modells abgeschätzt und von der beobachteten Schwingung abgezogen werden, bevor das Signal normiert wird. Das Restsignal passt sehr gut zum erwarteten Verhalten von  $f_0$ .

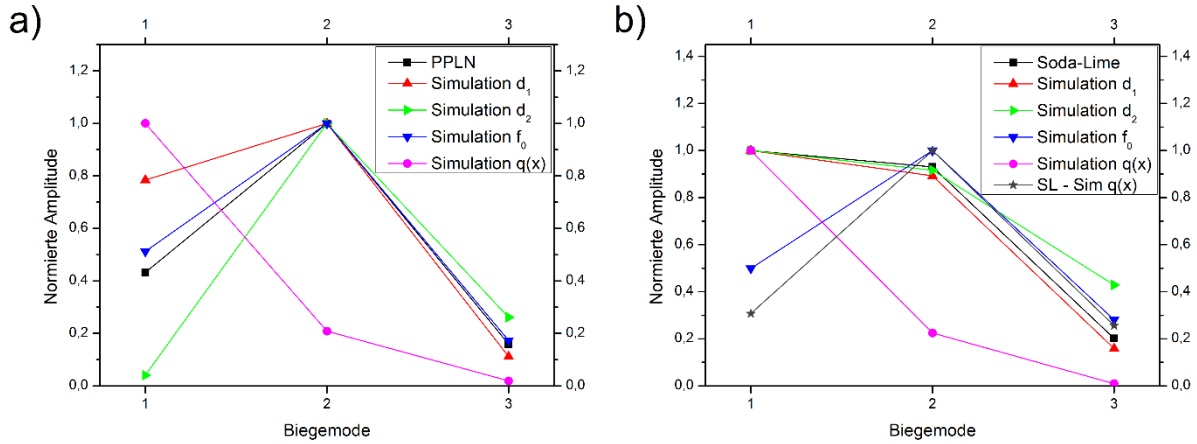


Abbildung 29: Relative Sensitivität in verschiedenen Biegemoden, gemessen auf a) ferroelektrischem  $\text{LiNbO}_3$  (PPLN) und b) Soda-Lime Glas, jeweils verglichen mit simulierten Sensitivitäten für die verschiedenen Anregungsarten.

Weiterhin fällt auf, dass die Sensitivität gegenüber der nicht-lokalen elektrostatischen Kraft in höheren Biegemoden stark absinkt. Dies liegt an den Knoten in der Balkenform, siehe Abbildung 30. Während der Schwingung ist daher nur ein Teil des Balkens in Phase mit der anregenden Kraft, der andere Teil ist genau außer Phase und wirkt der Anregung entgegen. Mathematisch kann dies auch mit Gleichung (42) beschrieben werden. Die Anregung  $q(x)$  ist immer negativ, die Auslenkung  $z(x)$  ändert das Vorzeichen und die beiden Bereiche heben sich im Integral teilweise auf. Für praktische Messungen ist dies von Vorteil, da die nicht-lokale elektrostatische Kraft keine lokalen Informationen im Bereich der Spitze beinhaltet und nur die Interpretation des Messsignals erschwert.

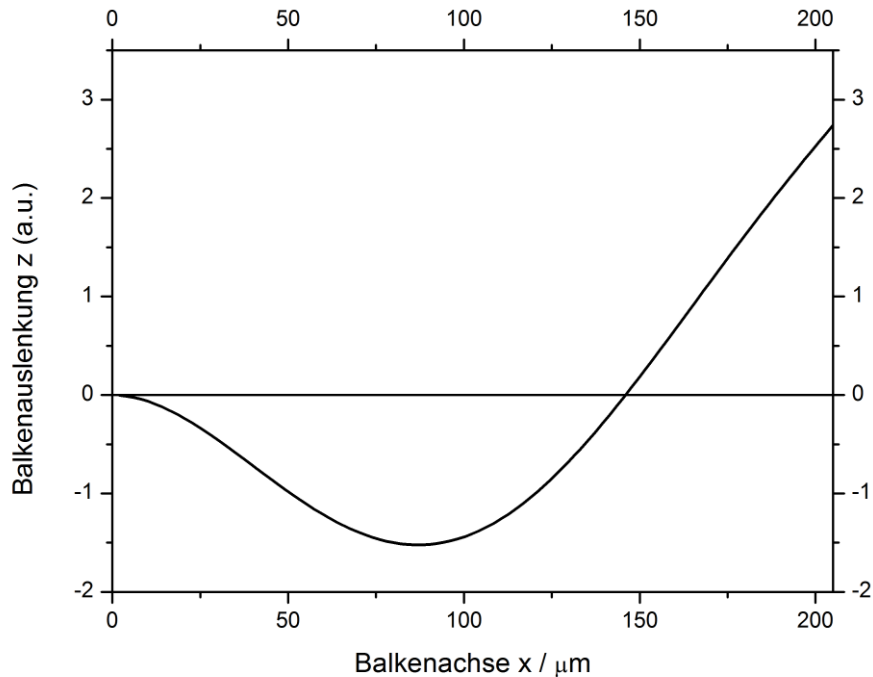


Abbildung 30: Beispiel für die Form der Balkenschwingung in der zweiten Biegemode.

Abschließend wurden diese Erkenntnisse in Richtlinien für praktische ESM-Messungen zusammengefasst:

- (i) Messungen in höheren Biegemoden reduzieren den Beitrag der nicht-lokalen elektrostatischen Anregung.
- (ii) Es sollte ein Federbalken gewählt werden, für den sich auf der untersuchten Probe ein günstiges Verhältnis von Kontaktsteifigkeit zur Federkonstante des Balkens ergibt.
- (iii) Aus den experimentell bestimmten Parametern muss mit dem in der ersten Veröffentlichung entwickelten Modell der Formfaktor ermittelt werden, mit dessen Hilfe sich die tatsächliche Verformung bestimmen lässt.
- (iv) Schwankungen in der Kontaktsteifigkeit führen zu Schwankungen in der Sensitivität. Dies kann zu Bereichen mit scheinbar anderer Anregungsstärke führen. Andererseits können die sich ergebenden Korrelationen zwischen scheinbarer Amplitude und Resonanzfrequenz genutzt werden, um die Anregungsart zu ermitteln.

## Erklärung des Eigenanteils

Sämtliche theoretische Betrachtungen und Experimente wurden von mir geplant, durchgeführt und ausgewertet. Das Manuskript wurde von mir verfasst und gemeinsam mit Bernhard Roling überarbeitet. André Schirmeisen hat das Manuskript überprüft und einzelne Korrekturen beigetragen. Die Korrespondenz mit der Zeitschrift *Journal of Applied Physics* wurde von mir übernommen.

## 5.4 Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie und elektrochemische Verformungsmikroskopie im Dualfrequenz-Resonanzverfolgungs-Modus: Analyse von Verfolgungsfehlern

Stephan Bradler, André Schirmeisen, Bernhard Roling:

Piezoresponse force and electrochemical strain microscopy in dual AC resonance tracking mode: Analysis of tracking errors

*Journal of Applied Physics* **2018**, 123, 035106.

Die Dualfrequenz-Resonanzverfolgung (DART) ist eine wichtige Methode zur Analyse von Resonanzpeaks in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie (ESM). Bei der Methode wird davon ausgegangen, dass sich der Resonanzpeak mit dem Modell des gedämpften harmonischen Oszillators (DHO-Modell) beschreiben lässt. Im Gegensatz zur Bandanregung wird das Signal bei DART nicht über den gesamten Frequenzbereich des Peaks gemessen, sondern nur bei zwei Frequenzen in der Nähe der Resonanzfrequenz. Verhält sich das System exakt wie ein gedämpfter harmonischer Oszillator, sind die ermittelten DHO-Parameter unabhängig von den Anregungsfrequenzen. In dieser Veröffentlichung wurde gezeigt, dass reale Systeme vom DHO-Modell abweichen. Es wurde theoretisch und praktisch demonstriert, wie dies zu Fehlern in den berechneten DHO-Parametern führt, sofern die Anregungsfrequenzen nicht symmetrisch um die Resonanzfrequenz liegen.

Abbildung 31 vergleicht einen gemessenen Resonanzpeak mit einem Fit nach dem DHO-Modell und mit einem Resonanzpeak, der gemäß dem Modell aus der ersten Veröffentlichung berechnet wurde. Hierbei fiel Folgendes auf:

1. Das DHO-Modell ermöglicht eine gute Beschreibung des Resonanzpeaks.
2. Am Rand des Peaks gibt es kleine, reproduzierbare Abweichungen zwischen DHO-Modell und Experiment.
3. Das in der ersten Veröffentlichung entwickelte Modell zur Federbalkendynamik stellt eine bessere Beschreibung des Resonanzpeaks dar.

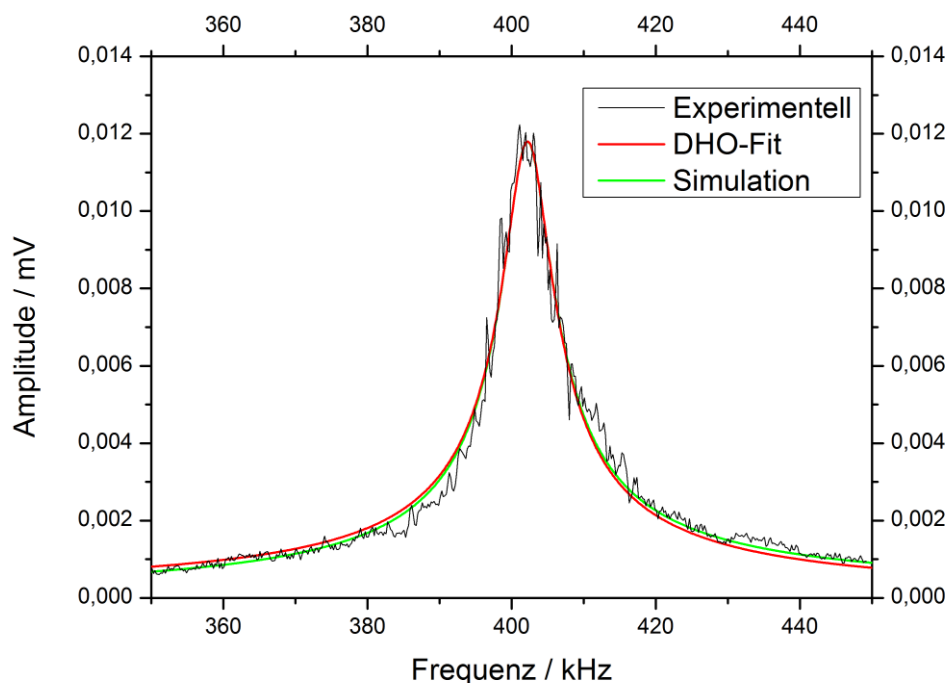


Abbildung 31: Vergleich eines experimentellen Resonanzpeaks mit einem Fit nach dem DHO-Modell und einem Peak, der mit dem zuvor entwickelten Modell simuliert wurde.

Die wesentliche Frage ist, ob die Abweichungen zwischen DHO-Modell und Experiment dazu führen, dass die ermittelten DHO-Parameter von der Lage der Anregungsfrequenzen abhängen. Dies wurde an Resonanzkurven getestet, die mit dem zuvor entwickelten Modell berechnet wurden. Bei diesen Kurven wurde nun sowohl der Abstand der Messfrequenzen  $\Delta f$ , als auch die mittlere Anregungsfrequenz  $f_{Exc}$ , variiert, wie in Abbildung 32 dargestellt.

## 5. Kumulativer Teil

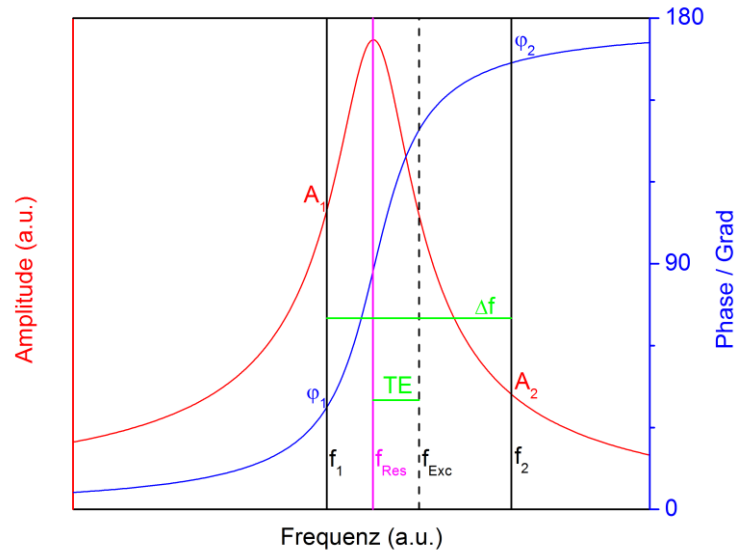


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Anregungsfrequenzen und gemessenen Signale bei DART-Messungen.

Der Abstand der Messfrequenzen hat nur einen geringen Einfluss auf die ermittelten Parameter, wie in Abbildung 33a gezeigt. Der Abstand der mittleren Messfrequenz zur Resonanzfrequenz, im Folgenden Verfolgungsfehler  $TE$  genannt, hat hingegen einen signifikanten Einfluss auf die ermittelte Anregungsamplitude und den ermittelten Verstärkungsfaktor, siehe Abbildung 33b. Der relative Fehler in diesen Parametern ist jeweils proportional zum Verfolgungsfehler, gleich groß, aber mit unterschiedlichem Vorzeichen.

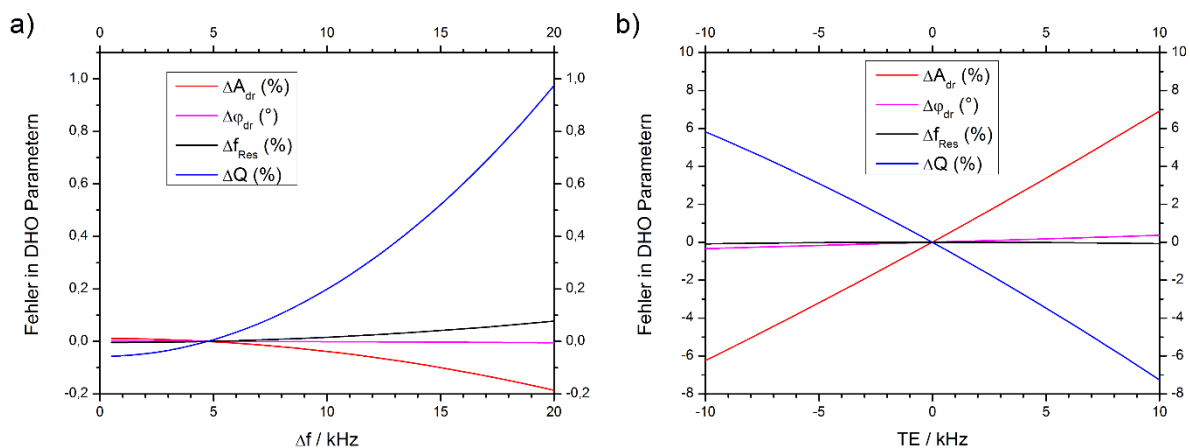


Abbildung 33: Ermittelte DHO-Parameter als Funktion des Abstands der Messfrequenzen  $\Delta f$  (a) und des Verfolgungsfehlers  $TE$  (b).

## 5. Kumulativer Teil

Diese theoretisch berechneten Zusammenhänge wurden anschließend auf dem ferroelektrischen Material  $\text{LiNbO}_3$  bestätigt, wie in Abbildung 34 gezeigt. Der Trend, dass die berechnete Anregungsamplitude und der berechnete Verstärkungsfaktor sich gegenläufig mit dem Verfolgungsfehler ändern, wurde reproduzierbar bestätigt. Die genauen Steigungen weichen allerdings etwas von den simulierten Werten ( $\pm 4,40$ ) ab. Diese Analyse ist möglich, weil die berechnete Resonanzfrequenz praktisch unabhängig von den Testfrequenzen ist. Nur dadurch kann der Verfolgungsfehler zuverlässig ermittelt werden.

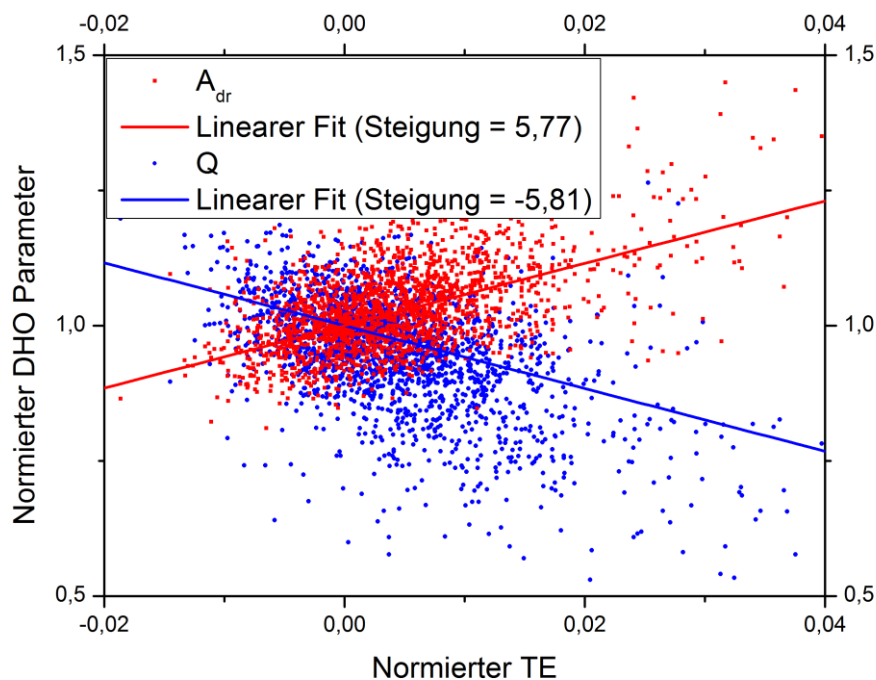


Abbildung 34: Experimentelle Korrelation zwischen ermittelten DHO-Parametern und dem Verfolgungsfehler auf ferroelektrischem  $\text{LiNbO}_3$ . Theoretisch erwartet wurden Steigungen von 4,40 und -4,40.

Bei weiteren Peaks, die mit dem Modell zur Federbalkendynamik berechnet wurden, konnte gezeigt werden, dass die entstehenden Fehler dann besonders groß werden, wenn sich die Sensitivität des Messsignals stark mit der Balkenform ändert. Dies legt nahe, dass die Abweichungen zwischen der Realität und dem DHO-Modell im Wesentlichen mit Änderungen in der Balkenform zusammenhängen, was allerdings nicht im Detail untersucht wurde.

## 5. Kumulativer Teil

Die praktische Relevanz dieser Fehler wurde anschließend mit einer DART-Messung auf dem Kathodenmaterial Lithiumcobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ) demonstriert, siehe Abbildung 35. In DART-Messungen wird versucht, die Messfrequenzen so zu regeln, dass die gemessenen Amplituden gleich groß sind, was einem Verfolgungsfehler von 0 entspricht. Dies wird in praktischen Messungen aber oft nicht erreicht, wie auch schon in der zweiten Veröffentlichung gezeigt wurde. Entsprechend treten in praktischen Messungen Verfolgungsfehler auf, siehe auch Abbildung 22.

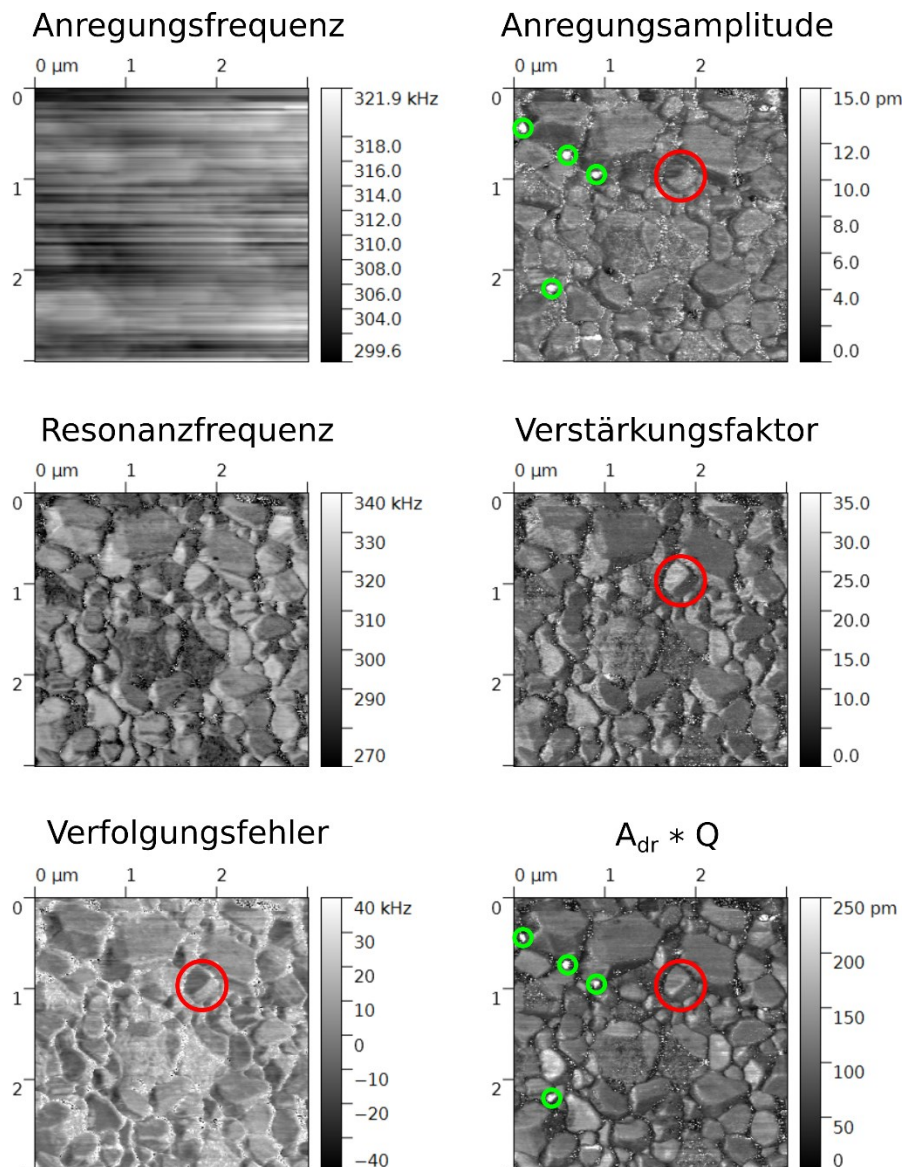


Abbildung 35: Illustration der Auswirkung von Verfolgungsfehlern anhand eines DART-ESM-Scans auf  $\text{LiCoO}_2$ . Links: mittlere Anregungsfrequenz, gemessene Resonanzfrequenz und daraus berechneter Verfolgungsfehler. Rechts: Anregungsamplitude, Verstärkungsfaktor und deren Produkt.

Bereiche mit einer geringen Resonanzfrequenz haben häufig einen positiven Verfolgungsfehler, da die Anregungsfrequenz nicht schnell genug gesenkt werden kann. Hier scheint dann die Amplitude größer und der Verstärkungsfaktor kleiner zu sein, siehe zum Beispiel den rechten Teil des rot markierten Partikels in Abbildung 35. Im linken Teil dieses Partikels ist der Verfolgungsfehler negativ und es tritt das Gegenteil ein. Falls die scheinbare Inhomogenität auf diesem Partikel nur ein Effekt des Verfolgungsfehlers ist, sollte das Produkt aus  $A_{dr}$  und  $Q$  homogen sein. Dies ist der Fall, woraus folgt, dass es sich hier tatsächlich um ein reines Verfolgungsfehler-Artefakt handelt. Andere Bereiche der Probe können tatsächlich eine erhöhte Anregungsamplitude zeigen, die keine Verfolgungsfehler-Artefakte sind, siehe die grün markierten Bereiche in Abbildung 35. Für praktische DART-Messungen sollte daher immer ein Verfolgungsfehlerbild berechnet werden, um Artefakte aus Verfolgungsfehlern identifizieren zu können.

### **Erklärung des Eigenanteils**

Sämtliche theoretische Betrachtungen und Experimente wurden von mir geplant, durchgeführt und ausgewertet. Das Manuskript wurde von mir verfasst und gemeinsam mit Bernhard Roling überarbeitet. André Schirmeisen hat das Manuskript überprüft und einzelne Korrekturen beigetragen. Die Korrespondenz mit der Zeitschrift *Journal of Applied Physics* wurde von mir übernommen.



## 6. Ausblick

Das hier entwickelte Modell und die daraus entwickelten Analysemethoden können direkt für ESM-Messungen verwendet werden. Für die Anwendung besonders interessante Proben sind Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. Diese sollten in unterschiedlichen Ladezuständen untersucht werden, wie sie auch in Batterien auftreten. Um keine Oberflächeneffekte, sondern die wirklichen Volumeneigenschaften des Materials zu untersuchen, können die obersten Schichten der Probe durch Ionenbeschuss abgetragen werden. Die ESM-Messungen sollten anschließend bei verschiedenen Temperaturen, Spannungen und Zeitskalen erfolgen, um ein besseres Verständnis der beobachteten Prozesse zu erreichen. Zusätzlich sollten Vergleichsmessungen mit anderen Methoden wie beispielsweise lokale Leitfähigkeitsmessungen, Rasterkelvinmikroskopie oder elektrostatische Kraftspektroskopie durchgeführt werden. Die Ergebnisse können anschließend mit makroskopischen Messungen korreliert werden.

Für die Berechnung der Federbalkendynamik mit dem Modell wurde ein Programm in C++ geschrieben, das die vorgestellten Rechnungen automatisiert durchführt. Insbesondere kann das Programm die Modellparameter automatisch anpassen, um bestimmte experimentelle Ergebnisse zu reproduzieren. Weiterhin wurde als fünfte Anregungsart eine periodische Auslenkung der Basis des Federbalkens integriert.

Das Modell und die daraus entwickelte Software können auch auf andere AFM-Methoden angewendet werden, die die Kontaktresonanz nutzen. So können insbesondere auch elektrostatische und elektromagnetische Kräfte, piezoelektrische Eigenschaften und mechanische Eigenschaften untersucht werden. Entsprechend ist das Modell nicht nur für die Entwicklung besserer Batterien, sondern auch für andere Funktionsmaterialien relevant.

# Literatur

- [1] S. Bradler, S. R. Kachel, A. Schirmeisen, B. Roling, *J. Appl. Phys.* **2016**, *120*, 165107.
- [2] V. Lushta, S. Bradler, B. Roling, A. Schirmeisen, *J. Appl. Phys.* **2017**, *121*, 224302.
- [3] S. Bradler, A. Schirmeisen, B. Roling, *J. Appl. Phys.* **2017**, *122*, 65106.
- [4] S. Bradler, A. Schirmeisen, B. Roling, *Journal of applied physics* **2018**, *123*, 35106.
- [5] D. Ebeling, S. Bradler, B. Roling, A. Schirmeisen, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 11947.
- [6] N. Kaiser, S. Bradler, C. König, B. Roling, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A744-A749.
- [7] *World Energy Outlook 2016 - Executive Summary - English version*, International Energy Agency, **2016**.
- [8] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Chemical reviews* **2011**, *111*, 3577.
- [9] *Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung*, Bundesregierung, **2010**.
- [10] L. Baggetto, R. R. Unocic, N. J. Dudney, G. M. Veith, *Journal of Power Sources* **2012**, *211*, 108.
- [11] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, S.-J. Yoon, *Materials Research Bulletin* **2008**, *43*, 1913.
- [12] S. Pelletier, O. Jabali, G. Laporte, M. Veneroni, *Transportation Research Part B: Methodological* **2017**, *103*, 158.
- [13] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652.
- [14] S. Kalinin, N. Balke, S. Jesse, A. Tselev, A. Kumar, T. M. Arruda, S. Guo, R. Proksch, *Materials Today* **2011**, *14*, 548.
- [15] N. Balke, S. Jesse, A. N. Morozovska, E. Eliseev, D. W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R. E. Garcia, N. Dudney, S. V. Kalinin, *Nature nanotechnology* **2010**, *5*, 749.
- [16] E. Mutoro, B. Luerßen, J. Janek, *Chemie in unserer Zeit* **2008**, *42*, 80.
- [17] Q. N. Chen, Y. Liu, Y. Liu, S. Xie, G. Cao, J. Li, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 63901.
- [18] S. V. Kalinin, A. N. Morozovska, *J Electroceram* **2014**, *32*, 51.
- [19] P. Yu, S. Hu, S. Shen, *J. Appl. Phys.* **2016**, *120*, 65102.
- [20] N. Balke, S. Jesse, B. Carmichael, M. B. Okatan, I. I. Kravchenko, S. V. Kalinin, A. Tselev, *Nanotechnology* **2017**, *28*, 65704.
- [21] P. Güthner, K. Dransfeld, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 1137.

- [22] N. Balke, I. Bdikin, S. V. Kalinin, A. L. Kholkin, *Journal of the American Ceramic Society* **2009**, *92*, 1629.
- [23] S. V. Kalinin, B. G. Sumpter, R. K. Archibald, *Nature materials* **2015**, *14*, 973.
- [24] H. L. Tuller, S. J. Litzelman, W. Jung, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2009**, *11*, 3023.
- [25] R. Giridharagopal, L. Q. Flagg, J. S. Harrison, M. E. Ziffer, J. Onorato, C. K. Luscombe, D. S. Ginger, *Nature materials* **2017**, *16*, 737.
- [26] U. Rabe, W. Arnold, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1493.
- [27] Q. N. Chen, F. Ma, S. Xie, Y. Liu, R. Proksch, J. Li, *Nanoscale* **2013**, *5*, 5747.
- [28] A. Eshghinejad, E. Nasr Esfahani, P. Wang, S. Xie, T. C. Geary, S. B. Adler, J. Li, *J. Appl. Phys.* **2016**, *119*, 205110.
- [29] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178.
- [30] G. Binnig, H. Rohrer, *Surface Science Letters* **1983**, *126*, A104.
- [31] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Physical review letters* **1983**, *50*.
- [32] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Physical review letters* **1986**, *56*, 930.
- [33] E. Meyer, *Progress in Surface Science* **1992**, *41*, 3.
- [34] R. Garcia, R. Perez, *Surface Science Reports* **2002**, *47*, 197.
- [35] P. Harks, F. M. Mulder, P. Notten, *Journal of Power Sources* **2015**, *288*, 92.
- [36] J. Fleig, *Solid State Ionics* **2000**, *136-137*, 905.
- [37] A. Layson, S. Gadad, D. Teeters, *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 2207.
- [38] J. Kruempelmann, H. Reinhardt, C. Yada, F. Rosciano, N. Hampp, B. Roling, *Solid State Ionics* **2013**, *234*, 46.
- [39] J. Kruempelmann, D. Dietzel, A. Schirmeisen, C. Yada, F. Rosciano, B. Roling, *Electrochemistry Communications* **2012**, *18*, 74.
- [40] O. Schneegans, A. Moradpour, O. Dragos, S. Franger, N. Dragoe, L. Pinsard-Gaudart, P. Chretien, A. Revcolevschi, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 7482.
- [41] A. Moradpour, O. Schneegans, S. Franger, A. Revcolevschi, R. Salot, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, E. Svoukis, J. Giapintzakis, O. Dragos et al., *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2011**, *23*, 4141.
- [42] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 2921.
- [43] H. O. Jacobs, P. Leuchtmann, O. J. Homan, A. Stemmer, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 1168.
- [44] M. Ratzke, J. Reif, *Microelectronic Engineering* **2007**, *84*, 512.

- [45] K. J. Satzinger, K. A. Brown, R. M. Westervelt, *Journal of applied physics* **2012**, *112*, 64510.
- [46] A. Schirmeisen, A. Taskiran, H. Fuchs, B. Roling, S. Murugavel, H. Bracht, F. Natrup, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2053.
- [47] A. Schirmeisen, B. Roling, *Monatsh Chem* **2009**, *140*, 1103.
- [48] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, N. Balke, S. V. Kalinin, *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 53712.
- [49] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, S. V. Kalinin, *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 14114.
- [50] S. Jesse, S. V. Kalinin, R. Proksch, A. P. Baddorf, B. J. Rodriguez, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 435503.
- [51] A. Gannepalli, D. G. Yablon, A. H. Tsou, R. Proksch, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 355705.
- [52] N. Balke, S. Jesse, Q. Li, P. Maksymovych, M. Baris Okatan, E. Strelcov, A. Tselev, S. V. Kalinin, *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 72013.
- [53] A. Kumar, T. M. Arruda, Y. Kim, I. N. Ivanov, S. Jesse, C. W. Bark, N. C. Bristowe, E. Artacho, P. B. Littlewood, C.-B. Eom et al., *ACS nano* **2012**, *6*, 3841.
- [54] R. Proksch, *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 66804.
- [55] A. Kumar, O. S. Ovchinnikov, H. Funakubo, S. Jesse, S. V. Kalinin, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 202903.
- [56] S. Doria, N. Yang, A. Kumar, S. Jesse, A. Tebano, C. Aruta, E. Di Bartolomeo, T. M. Arruda, S. V. Kalinin, S. Licoccia et al., *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 171605.
- [57] N. Balke, S. Kalnaus, N. J. Dudney, C. Daniel, S. Jesse, S. V. Kalinin, *Nano letters* **2012**, *12*, 3399.
- [58] A. Kumar, S. Jesse, A. Morozovska, E. Eliseev, A. Tebano, N. Yang, S. V. Kalinin, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 145401.
- [59] K. Romanyuk, C. M. Costa, S. Y. Luchkin, A. L. Kholkin, S. Lanceros-Mendez, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2016**, *32*, 5267.
- [60] D. Seol, H. Seo, S. Jesse, Y. Kim, *Journal of applied physics* **2015**, *118*, 72014.
- [61] S. Hong, H. Shin, J. Woo, K. No, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1453.
- [62] S. Lepadatu, M. Stewart, M. G. Cain, *Journal of applied physics* **2014**, *116*, 66806.
- [63] R. Proksch, *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 72011.
- [64] S. Kim, D. Seol, X. Lu, M. Alexe, Y. Kim, *Scientific reports* **2017**, *7*, 41657.
- [65] N. Balke, P. Maksymovych, S. Jesse, I. I. Kravchenko, Q. Li, S. V. Kalinin, *ACS nano* **2014**, *8*, 10229.

- [66] N. Balke, P. Maksymovych, S. Jesse, A. Herklotz, A. Tselev, C.-B. Eom, I. I. Kravchenko, P. Yu, S. V. Kalinin, *ACS nano* **2015**, *9*, 6484.
- [67] Q. N. Chen, Y. Ou, F. Ma, J. Li, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 242907.
- [68] S. M. Yang, M. Baris Okatan, M. Parans Paranthaman, S. Jesse, T. W. Noh, S. V. Kalinin, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 193106.
- [69] E. Soergel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, *44*, 464003.
- [70] Q. N. Chen, S. B. Adler, J. Li, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 201602.
- [71] S. Jesse, A. P. Baddorf, S. V. Kalinin, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1615.
- [72] N. Balke, S. Jesse, P. Yu, C. Ben, S. V. Kalinin, A. Tselev, *Nanotechnology* **2016**, *27*, 425707.
- [73] U. Rabe, *Applied Scanning Probe Methods II. Atomic Force Acoustic Microscopy*, Springer, Heidelberg, **2006**.
- [74] S. Guo, S. Kalnaus, N. Balke, C. Daniel, S. V. Kalinin, *Journal of the Electrochemical Society* **2011**, *158*, A982-A990.
- [75] H.-Y. Amanieu, H. N. M. Thai, S. Y. Luchkin, D. Rosato, D. C. Lupascu, M.-A. Keip, J. Schröder, A. L. Kholkin, *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 55101.
- [76] S. Y. Luchkin, K. Romanyuk, M. Ivanov, A. L. Kholkin, *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 72016.
- [77] S. Yang, B. Yan, T. Li, J. Zhu, L. Lu, K. Zeng, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2015**, *17*, 22235.
- [78] D. O. Alikin, A. V. Ievlev, S. Y. Luchkin, A. P. Turygin, V. Y. Shur, S. V. Kalinin, A. L. Kholkin, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 113106.
- [79] S. Yang, J. Wu, B. Yan, L. Li, Y. Sun, L. Lu, K. Zeng, *Journal of Power Sources* **2017**, *352*, 9.
- [80] S. Yang, B. Yan, J. Wu, L. Lu, K. Zeng, *ACS applied materials & interfaces* **2017**, *9*, 13999.
- [81] N. Balke, S. Jesse, Y. Kim, L. Adamczyk, A. Tselev, I. N. Ivanov, N. J. Dudney, S. V. Kalinin, *Nano letters* **2010**, *10*, 3420.
- [82] N. Balke, S. Jesse, Y. Kim, L. Adamczyk, I. N. Ivanov, N. J. Dudney, S. V. Kalinin, *ACS nano* **2010**, *4*, 7349.
- [83] P. Wang, Q. N. Chen, S. Xie, X. Liu, J. Li, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 43904.
- [84] A. Kumar, T. M. Arruda, A. Tselev, I. N. Ivanov, J. S. Lawton, T. A. Zawodzinski, O. Butyaev, S. Zayats, S. Jesse, S. V. Kalinin, *Scientific reports* **2013**, *3*, 1621.

- [85] N. Yang, A. Belianinov, E. Strelcov, A. Tebano, V. Foglietti, D. Di Castro, C. Schlueter, T.-L. Lee, A. P. Baddorf, N. Balke et al., *ACS nano* **2014**, *8*, 12494.
- [86] B. Feng, I. Sugiyama, H. Hojo, H. Ohta, N. Shibata, Y. Ikuhara, *Scientific reports* **2016**, *6*, 20288.
- [87] M. A. Frechero, M. Rocci, G. Sanchez-Santolino, A. Kumar, J. Salafranca, R. Schmidt, M. R. Diaz-Guillen, O. J. Dura, A. Rivera-Calzada, R. Mishra et al., *Scientific reports* **2015**, *5*, 17229.
- [88] S. Kim, K. No, S. Hong, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2016**, *52*, 831.
- [89] Y. Kim, J. H. Jang, S.-J. Park, S. Jesse, L. Donovan, A. Y. Borisevich, W. Lee, S. V. Kalinin, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 85702.
- [90] F. Kurnia, J. Cheung, X. Cheng, J. Sullaphen, S. V. Kalinin, N. Valanoor, R. K. Vasudevan, *ACS nano* **2017**, *11*, 8387.
- [91] S. Bradler, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2015**.

## **Anhang**

Im Folgenden sind die Originalveröffentlichungen aufgeführt, wie sie im Journal of Applied Physics erschienen sind. Sie können auch unter folgenden Internetadressen eingesehen werden:

Veröffentlichung 1: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4964942>

Veröffentlichung 2: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4984831>

Veröffentlichung 3: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4998435>

Veröffentlichung 4: <https://doi.org/10.1063/1.5004472>

Dieser Nachdruck ist in Übereinstimmung mit den Lizenzvereinbarungen, die mit AIP Publishing abgeschlossen wurden. Die vollständigen Lizenzvereinbarungen können auf Nachfrage vom Autor erhalten werden.

# Veröffentlichung 1: Stephan Bradler, Stefan Renato Kachel, André Schirmeisen, Bernhard Roling, Journal of Applied Physics 2016, 120, 165107.

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 120, 165107 (2016)



## A theoretical model for the cantilever motion in contact-resonance atomic force microscopy and its application to phase calibration in piezoresponse force and electrochemical strain microscopy

Stephan Bradler,<sup>1,a)</sup> Stefan Renato Kachel,<sup>1</sup> André Schirmeisen,<sup>2</sup> and Bernhard Roling<sup>1</sup><sup>1</sup>Department of Chemistry, University of Marburg, Hans-Meerwein-Strasse 4, 35032 Marburg, Germany<sup>2</sup>Institute of Applied Physics, University of Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

(Received 15 July 2016; accepted 4 October 2016; published online 28 October 2016)

Contact-resonance scanning probe techniques are frequently used for characterizing the mechanical sample properties via atomic force acoustic/ultrasonic microscopy as well as for detecting sample displacement via piezoresponse force microscopy (PFM) and via electrochemical strain microscopy (ESM). For a better understanding of the measurement principle and for a quantification of the signals, a theoretical description of the cantilever motion is necessary. Here, we present a comprehensive model from which the cantilever motion can be calculated numerically. Compared to previous models, our model takes into account a sample tilt and a position-dependent electrostatic load acting on the cantilever. We demonstrate a phase calibration technique for PFM and ESM measurements, which allows us to determine the absolute excitation phase of the signal with an uncertainty of only  $2^\circ$  for an amplification factor of 100. *Published by AIP Publishing.*

[<http://dx.doi.org/10.1063/1.4964942>]

### INTRODUCTION

In the last two decades, contact-resonance atomic force microscopy (CR-AFM) measurements have emerged as a powerful tool to measure local mechanical properties as well as local displacements of samples. While static nanoindentation methods are well established,<sup>1</sup> the measurements of mechanical properties in dynamic modes,<sup>2–4</sup> in particular, using contact resonance amplification, are still an active field of research.<sup>2–9</sup> In the last decade, band excitation (BE)<sup>10,11</sup> and dual AC resonance tracking (DART)<sup>12,13</sup> have been developed to extract information from the contact resonance peak. One example is piezoresponse force microscopy (PFM). First, this AFM mode was based on single-frequency measurements below the resonance frequency,<sup>14–17</sup> and later used BE and DART to differentiate between sample excitation and resonance enhancement effects.<sup>11,12</sup> The contact resonance amplification also opened up the possibility for measuring electrochemical strains of ionic conductors and of mixed ionic-electronic conductors (ESM = electrochemical strain microscopy). For these materials, the electromechanical coupling is usually much smaller than for piezoelectric materials.<sup>11,18–20</sup>

One major challenge in PFM and ESM measurements is the quantification of the local sample displacement. For the quantification of the displacement amplitude, a method based on interferometry has recently been demonstrated by Proksch and Labuda.<sup>21,22</sup> This method yielded quantitative values for the effective piezoelectric sensitivity of periodically poled lithium niobate, but requires additional hardware. An alternative approach has recently been developed by Balke and coworkers, analyzing the lever shape functions and predicting the lever sensitivity based on measurable

quantities.<sup>23</sup> Similarly, a quantification of the displacement phase is crucial for PFM and ESM measurements, both to gain more insight into the material response and to quantify the response in switching spectroscopy measurements.<sup>24,25</sup> In PFM, the phase signal has early been considered as a test quantity, since the phase difference between domains with opposite ferroelectric poling direction should be  $180^\circ$ .<sup>17</sup> Deviations were explained by electrostatic contributions or by a system background signal.<sup>17,26,27</sup> Chen and coworkers attempted to solve this problem by measuring the phase on reference samples for different non-resonant frequencies and observed a frequency-dependent phase offset from the expected response.<sup>28</sup> This phase offset was in good agreement with the phase measured on their sample of interest, suggesting that the actual excitation phase between the applied AC voltage and the force acting on the lever is close to zero. In general, the measured phase is a sum of the excitation phase, a lever contribution, and an instrumental offset. These contributions need to be separated in order to quantify the excitation phase.

In order to analyze the phase signal in PFM/ESM measurements and elucidate the imaging mechanism in CR-AFM measurements, a comprehensive theoretical model of the cantilever motion in CR-AFM measurements is required. For many models, analytical expressions can be derived.<sup>26,29</sup> For instance, Rabe developed a detailed description of the cantilever mechanics in atomic force acoustic microscopy (AFAM) and ultrasonic microscopy (UFM) including vertical and longitudinal tip-sample interactions, contact and air damping, lever tilt, a tip mass, and an excess lever length beyond the tip.<sup>29</sup> She then calculated and discussed the characteristic equations of the resulting cantilever motion. For a simplified model with only one-dimensional contact mechanics, she also found analytical expressions for the cantilever motion under forced vibration. She discussed the three cases

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: [Stephan.Bradler@chemie.uni-marburg.de](mailto:Stephan.Bradler@chemie.uni-marburg.de)



of (i) forced motion at the clamped end, (ii) forced sample displacement, and (iii) a local force acting on the tip.<sup>29</sup> Jesse and coworkers gave a description of the different excitation forces present in PFM measurements (vertical and longitudinal sample motion, a local electrostatic force acting on the tip and a distributed electrostatic load acting on the lever). They calculated a theoretical response for a model in which the contact is described with springs in all dimensions.<sup>26</sup> Their model does *not* include damping, lever tilt, and tip mass. In both cases, the governing equations could be solved analytically.

Here, we present a more comprehensive model, combining detailed cantilever mechanics with the different excitation contributions in PFM/ESM measurements (vertical and longitudinal sample displacement, local and non-local electrostatic interactions). We incorporate all mechanical features used by Rabe except the excess lever length beyond the tip, which can be considered part of the tip mass as long as the laser is placed above the tip. We further expand the models known in the literature by introducing a sample tilt and a position-dependent electrostatic load acting on the cantilever. Since no analytical solution can be derived for our model, we calculate the cantilever motion numerically. We use the model for analyzing the lever contribution to the measured phase signal in PFM/ESM measurements. Based on this analysis, we develop a strategy for determining the instrumental phase offset and for obtaining the absolute excitation phase of the sample.

## MODEL DESCRIPTION

A graphical sketch of our model is shown in Fig. 1. We consider a lever with uniform cross section, located between the fixed end ( $x = 0$ ) and the tip end ( $x = L$ ), which is excited periodically at the angular frequency  $\omega$ . The excitation contributions are vertical and longitudinal sample displacements as well as a local electrostatic force acting on the tip and a distributed electrostatic load acting on the lever. The tip-sample contact is modeled by a spring parallel to a dashpot for both the vertical and longitudinal contact (not shown).

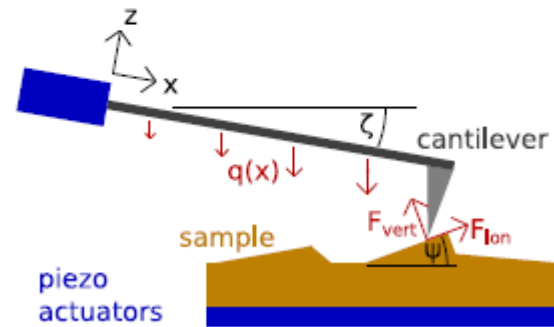


FIG. 1. Model used for the theoretical description of the cantilever motion. The vertical and longitudinal tip sample contacts are each modeled as a parallel spring and dashpot (not shown).

<sup>29</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: Stephan.Bradler@chemie.uni-marburg.de

The lever displacement  $z$  as a function of the position  $x$  along the lever is then given by Equation (1), which is a special version of the Euler-Bernoulli equation<sup>26</sup>

$$\frac{d^4 z(x)}{dx^4} = \alpha^4 z(x) + \frac{q(x)}{EI}. \quad (1)$$

Here,  $E$  is the Young's modulus of the cantilever material and  $I$  is the second moment of inertia of the cross section. The complex wavenumber  $\alpha$  in dependence of the air damping coefficient  $\eta$ , the lever mass  $m$ , and the lever length  $L$  is given by Equation (2)<sup>29</sup>

$$\alpha^4 = \frac{m}{EIL} (\omega^2 - i\eta\omega). \quad (2)$$

The distributed load  $q(x)$  depends on the distance  $d$  between the lever and the sample and is given by Equations (3) and (4)

$$q(d) = -\cos(\zeta) \frac{\epsilon_0 \epsilon_r V_{AC} \Delta V w}{d^2}, \quad (3)$$

$$d(x) = H \cos(\zeta) + (L - x) \sin(\zeta). \quad (4)$$

Here,  $\zeta$  is the lever tilt,  $\epsilon_0$  is the vacuum permittivity,  $\epsilon_r$  is the relative permittivity of the medium between sample and lever (i.e., air),  $V_{AC}$  is the applied AC bias,  $\Delta V$  is the DC potential difference between lever and sample, which is a sum of the applied DC voltage and the surface potential,  $w$  is the cantilever width, and  $H$  is the tip height.

For the boundary conditions, we need to introduce the contact mechanics (Equations (5)–(7)). The vertical and longitudinal contact stiffnesses  $k_{1c}$  and  $k_{2c}$  are defined by their spring constants  $k_1$  and  $k_2$  as well as by their damping coefficients  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$ . The contact angle  $\theta$  is a sum of the lever angle  $\zeta$  and the local sample angle  $\psi$ . Note that for many aspects, only the total contact angle is relevant. The distributed electrostatic load, however, strongly depends on the lever tilt, but is independent of the sample tilt

$$k_{1c} = k_1 + i\omega\gamma_1, \quad (5)$$

$$k_{2c} = k_2 + i\omega\gamma_2, \quad (6)$$

$$\theta = \zeta + \psi. \quad (7)$$

Based on this, we can define the auxiliary functions  $T$ ,  $X$ , and  $U$ , including an inertial tip mass  $m_T$  displaced by  $H/4$  from the lever plane, adapted from Rabe (Equations (8)–(10))<sup>29</sup>

$$T = \frac{H^2}{EI} (k_{1c}(\sin\theta)^2 + k_{2c}(\cos\theta)^2) - \left(\frac{H}{4}\right)^2 \frac{m_T}{m} \alpha^4 L, \quad (8)$$

$$X = \frac{H}{EI} \sin\theta \cos\theta (k_{2c} - k_{1c}), \quad (9)$$

$$U = \frac{1}{EI} (k_{1c}(\cos\theta)^2 + k_{2c}(\sin\theta)^2) - \frac{m_T}{m} \alpha^4 L. \quad (10)$$

The excitation forces acting on the tip are given by Equations (11) and (12)

$$F_{vert} = k_{1c} d_1 + f_0, \quad (11)$$

simplified model with only one-dimensional contact mechanics, she also found analytical expressions for the cantilever motion under forced vibration. She discussed the three cases

$$F_{lon} = k_{2c}d_2. \quad (12)$$

Here,  $d_1$  and  $d_2$  are the vertical and longitudinal sample displacements and  $f_0$  is the local electrostatic force acting on the tip. With these definitions, the boundary conditions for  $z(x)$  and its derivatives towards  $x$  are given by Equations (13)–(16).

$$z(0) = 0, \quad (13)$$

$$z'(0) = 0, \quad (14)$$

$$z''(L) = -Tz'(L) - Xz(L) + \frac{H}{EI} \cos \theta F_{lon} - \frac{H}{EI} \sin \theta F_{vert}, \quad (15)$$

$$z'''(L) = Uz(L) + Xz'(L) - \frac{1}{EI} \cos \theta F_{vert} - \frac{1}{EI} \sin \theta F_{lon}. \quad (16)$$

Typical values for the input parameters can be estimated from practical measurements. The cantilever dimensions are generally known. The Young's modulus of the cantilever material and the second moment of inertia can be replaced by using the relation  $EI = kL^3/3$ , where  $k$  is the static cantilever spring constant.<sup>26</sup> The lever and tip mass can be estimated from known dimensions and densities or can be adjusted to match the observed resonance frequency. Contact stiffness depends on material properties, tip and sample geometry, and the force between tip and sample. In the Hertzian model, the stiffness ratio of the vertical and longitudinal contact of an isotropic material is determined by the Poisson ratio.<sup>29</sup> The same is true for the damping ratio. In the following simulations, we use a typical value for the ratios:  $k_2/k_1 = \gamma_2/\gamma_1 = 0.85$ .<sup>23,29</sup> The exact value of the damping coefficients can be adjusted to match experimentally observed values for  $Q$ . The electrostatic force acting on the tip depends on the local capacitance gradient and can be estimated numerically<sup>30</sup> or determined experimentally.<sup>31</sup> The influence of electrostatic interactions on PFM and ESM measurements has early been recognized, but is still being discussed.<sup>32,33</sup> From the equations above, the cantilever motion can be calculated numerically as demonstrated in the [supplementary material](#). Specifically, the amplitude and phase of the signal are given by Equations (17) and (18)

$$A = |z'(L)|, \quad (17)$$

$$\varphi = -\tan^{-1} \left( \frac{\text{Im}[z'(L)]}{\text{Re}[z'(L)]} \right). \quad (18)$$

## NUMERICAL SIMULATIONS AND EXPERIMENTAL SETUP

### Numerical simulations

In the simulations, the cantilever motion was calculated for each frequency between  $f_{start}$  and  $f_{stop}$  with  $f_{step}$  frequency spacing. DART analysis was performed by determining the frequency with the highest amplitude and then using the frequencies, which are half the frequency width  $\Delta f$  below and above this frequency. At these frequencies, the amplitude and phase were determined according to

Equations (17) and (18) and used to calculate the DHO parameters.<sup>13</sup> Table I summarizes the parameters used for the simulations in this paper.  $E$  and  $I$  were substituted using  $EI = kL^3/3$ . The simulation parameters were chosen to match the experimental values.

### DART-PFM/ESM Measurements

The samples under study were a piezoelectric periodically poled lithium niobate sample (PPLN; Asylum Research) and  $\text{Na}^+$  ion conducting soda-lime float glass (soda-lime, Edmund Optics). The tips used were AD2-S-V0 (Adama innovations; PPLN and soda-lime), AD1-S-V0 (Adama innovations; soda-lime), AD-25-A (Adama innovations; soda-lime), and CDT-CONTR (Nanosensors; soda-lime). Prior to the measurements, the samples were cleaned with deionized water and ethanol, and then cleaned for 5 min in a Zepto plasma cleaner (Diener electronic) at a power of 75 W.

Measurements were then performed on a Cypher AFM (Asylum Research) in DART-PFM mode.  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  scans were carried out, and the DHO parameters were calculated for each pixel. Histograms over the entire image (soda-lime) or over each domain individually (PPLN) were fitted with a Gaussian distribution giving an average value and standard deviation.

## RESULTS AND DISCUSSION

As stated in the introduction, the measured drive phase signal  $\varphi_{dr}$  is the sum of the excitation phase  $\varphi_{exc}$  between the applied AC voltage and the force acting on the lever, a lever contribution  $\varphi_{lever}$ , which is the phase between the force

TABLE I. Input parameters used in the simulations presented here. Values in brackets were either that value or zero as indicated by the legend in the corresponding figure.

Parameter	Unit	Figure 2	Figure 3
$L$	$\mu\text{m}$	240	240
$w$	$\mu\text{m}$	40	40
$H$	$\mu\text{m}$	6	6
$m$	kg	$5 \times 10^{-11}$	$5 \times 10^{-11}$
$m_T$	kg	$5 \times 10^{-12}$	$5 \times 10^{-12}$
$\zeta$	...	0.2	(0–0.35)
$\psi$	...	0	(0–0.35)
$k$	N/m	3	3
$k_1$	N/m	1000	1000
$k_2$	N/m	850	850
$\gamma_1$	$\mu\text{N/(m/s)}$	(10–40)	(20)
$\gamma_2$	$\mu\text{N/(m/s)}$	(8.5–34)	(17)
$\eta$	1000/s	(10–40)	(20)
$d_1$	pm	–1	(–1)
$d_2$	pm	0	(0.1)
$f_0$	pN	–100	(–100)
$\Delta V$	V	1	(1)
$V_{AC}$	V	1	1
$z_r$	...	1	1
$f_{start}$	kHz	300	300
$f_{stop}$	kHz	400	400
$f_{step}$	Hz	500	500
$\Delta f$	Hz	2500	2500

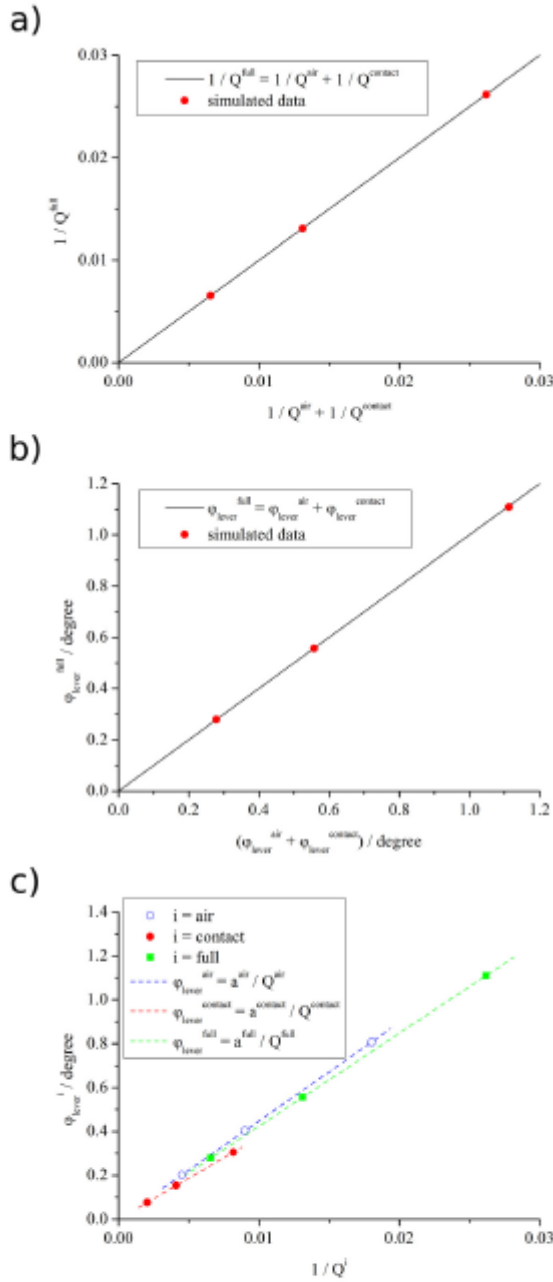


FIG. 2. (a) Comparison of inverse amplification factors for different damping types and strengths. (b) Comparison of lever phases for different damping types and strengths. (c) Lever phase as a function of inverse amplification factor for different damping types and strengths.

acting on the lever and the measured lever slope, and an instrumental phase offset  $\varphi_{\text{instr}}$

$$\varphi_{\text{dr}} = \varphi_{\text{exc}} + \varphi_{\text{lever}} + \varphi_{\text{instr}}. \quad (19)$$

In a first step, we analyze  $\varphi_{\text{lever}}$  in the framework of our model. Any deviation of  $\varphi_{\text{lever}}$  from  $0^\circ$  and  $180^\circ$  is caused by

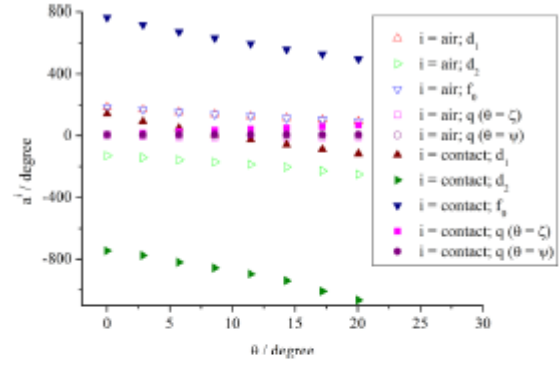


FIG. 3. Proportionality factors  $a^l$  between lever phase and inverse amplification factor for different excitation and damping types (air or contact damping) as a function of contact angle  $\theta$ . Excitation types are vertical displacement  $d_1$ , longitudinal displacement  $d_2$ , local electrostatic force  $f_e$ , and distributed electrostatic load  $q$ . For  $q$ , there is a slight difference between a lever tilt ( $\theta = \zeta; \psi = 0$ ) and a sample tilt ( $\theta = \psi; \zeta = 0$ ), while for the other excitation types the two cases are mathematically identical.

air and contact damping. In Fig. 2, we present results for the amplification factors  $Q$  and for the resulting lever phases  $\varphi_{\text{lever}}$  for different damping types and strengths.

Both the inverse amplification factors (Fig. 2(a)) and the lever phases (Fig. 2(b)) are additive for air and contact damping

$$\frac{1}{Q^{\text{full}}} = \frac{1}{Q^{\text{air}}} + \frac{1}{Q^{\text{contact}}}, \quad (20)$$

$$\varphi_{\text{lever}}^{\text{full}} = \varphi_{\text{lever}}^{\text{air}} + \varphi_{\text{lever}}^{\text{contact}}. \quad (21)$$

Furthermore, we find that the lever phases are proportional to the inverse amplification factors for all cases (Fig. 2(c))

$$\varphi_{\text{lever}}^{\text{air}} = a^{\text{air}} \frac{1}{Q^{\text{air}}}, \quad (22)$$

$$\varphi_{\text{lever}}^{\text{contact}} = a^{\text{contact}} \frac{1}{Q^{\text{contact}}}, \quad (23)$$

$$\varphi_{\text{lever}}^{\text{full}} = a^{\text{full}} \frac{1}{Q^{\text{full}}}. \quad (24)$$

This can be understood from the functional form of the damping in Equations (2), (5), and (6). The proportionality factors  $a^l$  depend on the damping type, but are independent of damping strength. They show a weak dependence on the contact stiffness, but become constant in the stiff cantilever limit. Also, a simultaneous variation of lever and contact stiffness shows no effect. More detailed information about this is given in the [supplementary material](#). An important point is now that  $a^l$  depends on the excitation and damping type and on the contact angle  $\theta$  as shown in Fig. 3.

For most cases,  $a^l$  is within a range of  $\pm 200^\circ$ , corresponding to a  $\varphi_{\text{lever}}^l$  range of  $\pm 2^\circ$  for  $Q^l = 100$ . Slightly higher values for  $a^l$  are found for local electrostatic excitation and longitudinal sample motion. In practical measurements,  $Q^{\text{full}}$  is known, so we need to estimate  $a^{\text{full}}$ , in order



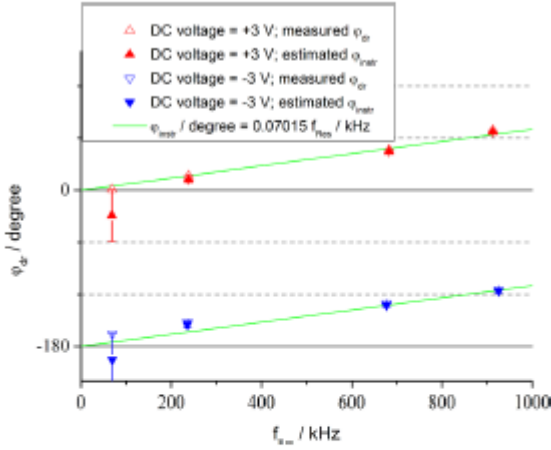


FIG. 4. Drive phase measured on soda-lime float glass at different contact resonance frequencies (different levers) and at DC voltages of either +3 V or -3 V. The empty triangles indicate the measured drive phase, which still includes the lever phase. The full triangles and error bars indicate the phase range after subtracting the lever phase, assuming that  $\phi_{full}$  is between 0° and 300°. The green lines indicate the instrumental phase offset as given by the function in the legend.

to obtain  $\phi_{full}^{lever}$ . Rearranging Equations (20)–(24) yields Equation (25), which shows that  $\phi_{full}$  is a weighted average of  $\phi_{air}$  and  $\phi_{contact}$

$$\phi_{full} = \phi_{air} \frac{1/Q_{air}}{1/Q_{air} + 1/Q_{contact}} + \phi_{contact} \frac{1/Q_{contact}}{1/Q_{air} + 1/Q_{contact}}. \quad (25)$$

The total lever phase of all excitation types (if several excitation types are active in parallel) is an amplitude-weighted average over the total lever phases for the individual excitations.<sup>26</sup> Consequently, the proportionality factors for the

individual excitation and damping types shown in Fig. 3 span a range for the total proportionality factor.

In the next step, we determine the instrumental phase offset. To this end, we measured the drive phase on soda-lime float glass, which is a solid  $\text{Na}^+$  ion conductor and non-piezoelectric, using different cantilevers as shown in Fig. 4. In the measurement, we applied high positive and negative DC voltages in addition to the AC voltage, so that the electrostatic interactions dominate, which should lead to an excitation phase of 0° or 180°. The measured drive phase differs from these values due to the instrumental offset and due to the non-zero lever phase. As seen from the data in Fig. 4, the instrumental offset depends on the resonance frequency in a linear fashion

$$\phi_{instr} = p * f_{res}. \quad (26)$$

The same behavior was observed by Chen and coworkers for non-resonant phase offsets.<sup>28</sup> In our case, the proportionality factor  $p$  was found to be  $0.07015 \frac{\text{deg}}{\text{kHz}}$  as shown by the green lines in Fig. 4.

Now, we can use this knowledge for obtaining the excitation phase  $\phi_{exc}$  from the drive phase  $\phi_{dr}$ . Fig. 5(a) shows the drive phase as a function of DC voltage measured for two samples: (i) Periodically poled lithium niobate (PPLN), which is a piezoelectric material; and (ii) soda-lime float glass, the same as used in Fig. 4. From the equation for the instrumental phase offset, we find that  $\phi_{instr} = 16.7^\circ$  for  $f_{res} = 238 \text{ kHz}$  and subtract this value from the measured drive phase (empty circles in Fig. 5(b)). In the case of soda-lime float glass, the electrostatic forces dominate for non-zero DC voltages and should lead to an excitation phase of 0° or 180°. For PPLN, the system is dominated by the piezoelectric contribution between  $\pm 3 \text{ V}$  DC voltage, while for much higher modulus of the DC voltage, electrostatic contributions dominate. Again, for both cases, the excitation phase should be either 0° or 180°. After correction of the instrumental phase offset, any deviation from 0° or 180° is caused by the lever phase.

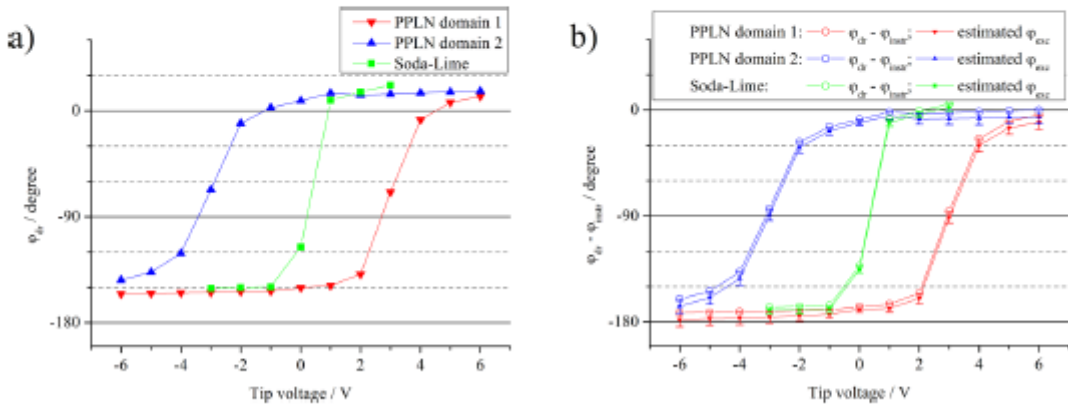


FIG. 5. (a) Measured drive phase as a function of applied DC voltage on periodically poled lithium niobate and on soda-lime float glass. (b) Drive phases from (a) corrected by the instrumental phase offset (empty circles). The full symbols and error bars represent the resulting excitation phase after also subtracting the estimated lever phase.

The lever phases can now be estimated in the following way. For Soda-Lime, the proportionality factor  $a^{\text{full}}$  should be in the range from  $0^\circ$  and  $300^\circ$ , since electrostatic interactions are the dominating excitation type. Taking into account an experimental amplification factor of  $Q^{\text{full}} = 50$ , this corresponds to a  $\varphi_{\text{lever}}^{\text{full}}$  range from  $0^\circ$  to  $6^\circ$ . For PPLN,  $a^{\text{full}}$  is between  $0^\circ$  and  $100^\circ$  between  $\pm 3$  V DC voltage, where piezoelectric excitation predominates, and between  $0^\circ$  and  $300^\circ$  at higher DC voltages, where electrostatic excitation predominates. With the experimental amplification factor of  $Q^{\text{full}} = 20$ , this corresponds to  $\varphi_{\text{lever}}^{\text{full}} = [0^\circ \dots 5^\circ]$  between  $\pm 3$  V DC voltage and  $\varphi_{\text{lever}}^{\text{full}} = [0^\circ \dots 15^\circ]$  at higher DC voltages. Now, we calculate estimated values of the excitation phase  $\varphi_{\text{exc}}$  by subtracting the mean values of the  $\varphi_{\text{lever}}^{\text{full}}$  range from the  $\varphi_{\text{dr}} - \varphi_{\text{instr}}$  values (Eq. (19)). The resulting estimated values for  $\varphi_{\text{exc}}$  are shown in Fig. 5(b) as full symbols and error bars presenting the entire  $\varphi_{\text{lever}}^{\text{full}}$  range. Indeed, the estimated values for  $\varphi_{\text{exc}}$  are very close to the expected values of  $0^\circ$  or  $180^\circ$ . Our results show that our correction method gives absolute excitation phases with a maximum uncertainty of only about  $2^\circ$  for  $Q = 100$ . This uncertainty can, in principle, be reduced by increasing the amplification factor. One way to do so is carrying out the experiments in a vacuum, where air damping is absent and the amplification factor  $Q$  is limited by contact damping. This would also entail that  $a^{\text{full}}$  is identical to  $a^{\text{contact}}$  and thus easier to estimate.

For practical measurements with high amplification, it should then be sufficient to determine the instrumental offset once in analogy to Fig. 4 and subtract this value from the measured drive phase in subsequent measurements (see empty circles in Figure 5(b)). The remaining error from the lever phase should then be small according to Equation (24) and can be estimated to give a remaining uncertainty.

## CONCLUSIONS

In this paper, we presented a model for the cantilever motion in CR-AFM measurements, which combines detailed contact mechanics with different possible excitation mechanisms. We provided a numerical calculation strategy that can be easily applied to even more complex models. We used the model to develop a phase calibration technique for PFM and ESM measurements, which takes into account the instrumental phase offset and an estimate for the lever phase. The absolute excitation phase of the sample was obtained with a maximum uncertainty of only about  $2^\circ$  for an amplification factor  $Q = 100$ . This phase calibration technique can be performed on any sample with no extra hardware required.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

See supplementary material for the numerical calculation method and additional simulation results.

## ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge financial support within the LOEWE program of excellence the Federal State of Hessen (project initiative STORE-E).

- <sup>1</sup>N. A. Burnham, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2906 (1989).
- <sup>2</sup>J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, and V. B. Elings, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2613 (1998).
- <sup>3</sup>P.-E. Mazeran and J.-L. Loubet, *Tribol. Lett.* **7**, 199–212 (1999).
- <sup>4</sup>D. C. Hurley, K. Shen, N. M. Jennett, and J. A. Turner, *J. Appl. Phys.* **94**, 2347 (2003).
- <sup>5</sup>K. Yamanaka and S. Nakano, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **66**, S313–S317 (1998).
- <sup>6</sup>U. Rabe, S. Amelio, E. Kester, V. Scherer, S. Hirsekorn, and W. Arnold, *Ultrasonics* **38**, 430–437 (2000).
- <sup>7</sup>U. Rabe, S. Amelio, M. Kopycinska, S. Hirsekorn, M. Kempf, M. Güken, and W. Arnold, *Surf. Interface Anal.* **33**, 65–70 (2002).
- <sup>8</sup>D. C. Hurley, M. Kopycinska-Müller, A. B. Kos, and R. H. Geiss, *Meas. Sci. Technol.* **16**, 2167–2172 (2005).
- <sup>9</sup>G. Stan, S. W. King, and R. F. Cook, *Nanotechnology* **23**, 215703 (2012).
- <sup>10</sup>S. Jesse, S. V. Kalinin, R. Proksch, A. P. Baddorf, and B. J. Rodriguez, *Nanotechnology* **18**, 435503 (2007).
- <sup>11</sup>S. Jesse and S. V. Kalinin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 464006 (2011).
- <sup>12</sup>B. J. Rodriguez, C. Callahan, S. V. Kalinin, and R. Proksch, *Nanotechnology* **18**, 475504 (2007).
- <sup>13</sup>A. Gannepalli, D. G. Yablon, A. H. Tsou, and R. Proksch, *Nanotechnology* **22**, 355705 (2011).
- <sup>14</sup>P. Güthner and K. Dransfeld, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1137 (1992).
- <sup>15</sup>A. Gruverman, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 602 (1996).
- <sup>16</sup>A. Gruverman, O. Auciello, and H. Tokumoto, *Integr. Ferroelectr.* **19**, 49–83 (1998).
- <sup>17</sup>S. Hong, J. Woo, H. Shin, J. U. Jeon, Y. E. Pak, E. L. Colla, N. Setter, E. Kim, and K. No, *J. Appl. Phys.* **89**, 1377 (2001).
- <sup>18</sup>N. Balke, S. Jesse, A. N. Morozovska, E. Eliseev, D. W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R. E. Garcia, N. Dudney, and S. V. Kalinin, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 749–754 (2010).
- <sup>19</sup>A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, N. Balke, and S. V. Kalinin, *J. Appl. Phys.* **108**, 53712 (2010).
- <sup>20</sup>S. Kalinin, N. Balke, S. Jesse, A. Tselev, A. Kumar, T. M. Arruda, S. Guo, and R. Proksch, *Mater. Today* **14**, 548–558 (2011).
- <sup>21</sup>R. Proksch, *J. Appl. Phys.* **118**, 72011 (2015).
- <sup>22</sup>A. Labuda and R. Proksch, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 253103 (2015).
- <sup>23</sup>N. Balke, S. Jesse, P. Yu, B. Carmichael, S. V. Kalinin, and A. Tselev, *Nanotechnol.* **27**, 425707 (2016).
- <sup>24</sup>S. V. Kalinin, B. J. Rodriguez, S. Jesse, P. Maksymovych, K. Seal, M. Nikiforov, A. P. Baddorf, A. L. Kholkin, and R. Proksch, *Mater. Today* **11**, 16–27 (2008).
- <sup>25</sup>D. Edwards, S. Brewer, Y. Cao, S. Jesse, L.-Q. Chen, S. V. Kalinin, A. Kumar, and N. Bassiri-Gharb, *Adv. Mater. Interfaces* **3**, 1500470 (2016).
- <sup>26</sup>S. Jesse, A. P. Baddorf, and S. V. Kalinin, *Nanotechnology* **17**, 1615–1628 (2006).
- <sup>27</sup>E. Soergel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 464003 (2011).
- <sup>28</sup>Q. N. Chen, S. B. Adler, and J. Li, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 201602 (2014).
- <sup>29</sup>U. Rabe, in *Applied Scanning Probe Methods II*, edited by B. Bhushan and H. Fuchs (Springer, Berlin, Heidelberg, 2006), pp. 37–90.
- <sup>30</sup>L. A. Miccio, M. M. Kummali, G. A. Schwartz, Á. Alegria, and J. Colmenero, *J. Appl. Phys.* **115**, 184305 (2014).
- <sup>31</sup>E. Inami and Y. Sugimoto, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 246102 (2015).
- <sup>32</sup>N. Balke, P. Maksymovych, S. Jesse, I. I. Kravchenko, Q. Li, and S. V. Kalinin, *ACS Nano* **8**, 10229–10236 (2014).
- <sup>33</sup>N. Balke, P. Maksymovych, S. Jesse, A. Herklotz, A. Tselev, C.-B. Eom, I. I. Kravchenko, P. Yu, and S. V. Kalinin, *ACS Nano* **9**, 6484–6492 (2015).

# Veröffentlichung 2: Valon Lushta, Stephan Bradler, Bernhard Roling, André Schirmeisen, Journal of Applied Physics 2017, 121, 224302.

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 121, 224302 (2017)



## Correlation between drive amplitude and resonance frequency in electrochemical strain microscopy: Influence of electrostatic forces

Valon Lushta,<sup>1,2,3</sup> Stephan Bradler,<sup>2</sup> Bernhard Roling,<sup>2</sup> and André Schirmeisen<sup>1,3,a)</sup>

<sup>1</sup>Institute of Applied Physics, Justus-Liebig-University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

<sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Marburg, Hans-Meerwein-Strasse 4, 35032 Marburg, Germany

<sup>3</sup>Center for Materials Research (ZfM/LaMa), Justus-Liebig-University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

(Received 10 February 2017; accepted 19 May 2017; published online 12 June 2017)

Electrochemical strain microscopy (ESM) is based on the detection of the surface deformation of electrochemical materials induced by local electrical excitation via an AFM tip. Here, we compare the two common excitation methods, dual ac resonance tracking and band excitation, for resonance-amplified electrochemical strain microscopy. By means of these methods, we characterize two different materials, a mixed electronic-ionic conductor and a pure solid state ion conductor. We find a significant correlation between the resonance frequency and ESM drive amplitude. We performed numerical simulations taking into account the complex interplay of sample-tip interactions, contact mechanics, and cantilever dynamics. These simulations predict a positive amplitude-frequency correlation for pure Vegard strain and negative correlations for local tip/sample and non-local cantilever/sample electrostatic forces. These results are important for the quantitative interpretation of ESM-based images. Published by AIP Publishing. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4984831>]

### I. INTRODUCTION

Contact resonance atomic force microscopy (CR AFM) has emerged as a powerful technique based on scanning probe microscopy to measure local mechanical properties<sup>1</sup> and local displacements<sup>2</sup> of sample surfaces. One example is piezoresponse force microscopy (PFM),<sup>2,3</sup> where the sample surface displacement due to an applied tip-sample potential is probed to examine the local piezoelectric effect. Initially, a single frequency method below the resonance was used, but this required very high tip voltages, which is problematic for some piezoelectric samples. Later on, band excitation (BE)<sup>4,5</sup> and dual AC resonance tracking (DART)<sup>6,7</sup> have been developed to exploit the mechanical amplification of the AFM cantilever. These contact resonance amplification methods also opened up the possibility to measure the electrochemical strain of electrochemically active samples<sup>8–11</sup> since the electromechanical coupling of these materials is usually much smaller than that of piezoelectric materials.<sup>12</sup>

Electrochemical strain microscopy (ESM) is based on the detection of surface deformations induced by local electrical excitation. A conductive tip is brought into contact with the sample surface, while a voltage bias ( $V_{tip} = V_{dc} + V_{ac}$ ) is applied to the tip. In the case of mixed ion-electron conducting materials, the tip bias forces the mobile ions and electrons to move towards or away from the tip. This field-induced chemical diffusion leads to concentration gradients of ions and electrons in the probed subvolume of the sample, in turn, resulting in volumetric changes and surface expansion or contraction (see also Fig. 1). This phenomenon is known

as the Vegard strain.<sup>13</sup> The vertical displacement of the sample surface excites a cantilever oscillation, which is measured by AFM.

However, in addition to the Vegard strain, electrostatic forces acting between the tip and sample and between the lever and sample also contribute to the excitation of the cantilever oscillation.<sup>14,15</sup>

One challenge in ESM is to distinguish between the true Vegard strain and ESM signals originating from electrostatic contributions. We will address this issue, in this paper, by performing ESM measurements on two different samples. On the one hand, we investigate a pure solid state ion conductor

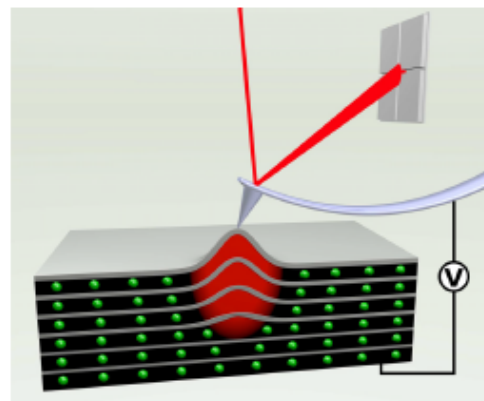


FIG. 1. Operation principle of Electrochemical Strain Microscopy (ESM). The tip bias induces a chemical diffusion of mobile ions (green spheres) and electrons and thus leads to a Vegard strain.

<sup>a)</sup>André.Schirmeisen@ap.physik.uni-giessen.de



(Ohara Lithium-ion conducting glass ceramic LICGC), which is of interest as a solid electrolyte in solid state batteries and lithium-air batteries. In pure solid ion conductors, an oscillating tip potential leads to double layer formation at the tip/sample interface, but chemical diffusion processes and thus the formation of Vegard strain are not possible. On the other hand, we perform ESM measurements on a representative mixed ionic-electronic conductor,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LMNO), which is a promising material for acting as a high-voltage cathode in lithium-ion batteries. In these materials, chemical diffusion of  $\text{Li}^+$  and electrons can lead to Vegard strain.

Another challenge in ESM is that electrochemical materials, in contrast to most piezoelectric materials, cannot withstand voltages higher than 5 V without decomposition. With this limitation, the resulting cantilever movement is found to be only a few picometers, which is impossible to measure reliably with DC laser beam deflection techniques. In order to amplify the cantilever movement, an AC bias is applied exactly at the contact resonance frequency of the cantilever, which causes the amplitude of the cantilever to be amplified by the Q factor of the cantilever, which is usually around 100.<sup>1,8</sup>

The resonance frequency depends on many factors such as contact stiffness and topographic variations.<sup>1</sup> While scanning over the sample surface, these factors can vary, and accordingly, the resonance frequency can change, which in return influences the lever oscillation amplitude and therefore the ESM signal. One solution is to track any resonance frequency changes during the ESM measurements. For this goal, two multi-frequency approaches have been established: Band Excitation (BE) and Dual AC Resonance Tracking (DART).

In this publication, we apply these two excitation methods to the same samples and compare the results with respect to correlation effects between ESM amplitude and resonance frequency. We discuss the influence of Vegard strain and electrostatic interactions on these correlation effects.

## II. ESM EXCITATION METHODS: DART AND BE

The DART technique is one approach for monitoring the resonance frequency changes. In this approach, the cantilever-sample system is excited at two different frequencies, one above and the other below the resonance frequency (see Fig. 2). The frequencies are chosen such that the resulting amplitudes are identical. A small shift in the resonance frequency will then result in a difference between the two amplitudes, which is used as a feedback parameter to track the resonance frequency by adjusting the two excitation frequencies. The cantilever-sample dynamics can be described by the driven damped harmonic oscillator model (DHO),<sup>7</sup> with the Lorentzian distributed amplitude  $A$  [Eq. (1)] and phase  $\phi$  [Eq. (2)].

$$A(\omega) = \frac{A_0 \cdot \omega_r^2}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_r^2)^2 + \left(\frac{\omega \cdot \omega_r}{Q}\right)^2}}, \quad (1)$$

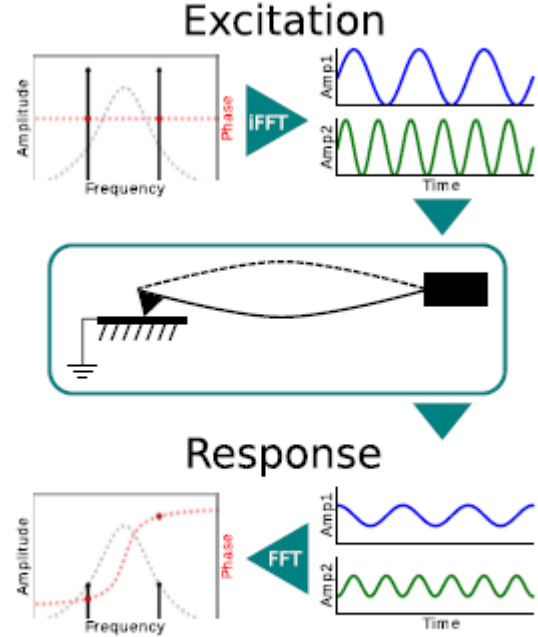


FIG. 2. Signal path of the DART method. The probing system is excited with two predefined frequencies and amplitudes. The response is analyzed at the two frequencies, resulting in two amplitude and two phase values.

$$\phi(\omega) = \arctan\left(\frac{\omega \cdot \omega_r}{\omega^2 - \omega_r^2} - \phi_0\right). \quad (2)$$

Here,  $\phi_0$  and  $A_0$  are the phase and amplitude of the driving system, respectively, while  $\omega_r$  and  $Q$  denote the resonance angular frequency and the quality factor, respectively.

One complication is that for large frequency shifts, the tracking will lose the resonance, leading to erroneous results. This measurement routine provides four independent signals: the amplitudes  $A$  and phases  $\phi$  for each of the two excitation frequencies. With these four quantities, the DHO parameters [Eqs. (1) and (2)] can be calculated.<sup>7</sup> Please note that this is not a fit but rather a solution of a system of linear equations with no information about measurement error. One of the main advantages is that the measurement time per point data is comparable to single frequency schemes, and thus, the DART measurements can run simultaneously with a surface topographic scan at typical scan speeds.

Another approach is the BE method. Instead of exciting at only two frequencies, a band of frequencies around the resonance is used (Fig. 3). For this purpose, an excitation pulse, which is the Fourier transform of the frequency band, is generated by a waveform generator and applied to the probing system. The resulting response signal yields amplitude and phase data at all frequencies within the band, which can be fitted with Eqs. (1) and (2). The fitting procedure provides all DHO parameters and information about measurement noise and errors. By using a sufficiently wide excitation band, the BE technique can bypass the need of resonance tracking.

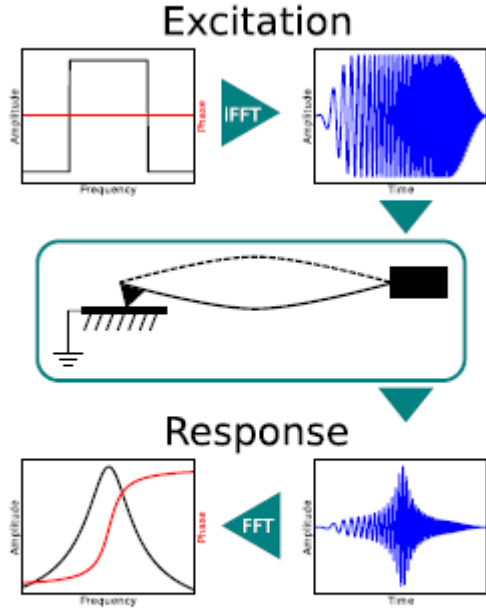


FIG. 3. Signal path of the BE method. A digitally synthesized chirp signal is applied on the probing system. The Fourier transformation of the response signal yields the complete resonance curve within the excited frequency band.

The main disadvantage is the intrinsically lower signal to noise ratio compared to DART because of the distribution of excitation power over a band of frequencies and the lack of signal averaging over time. It is believed that this leads to longer measurement times in comparison to DART.

### III. EXPERIMENTAL

All measurements were performed with the Cypher<sup>TM</sup> AFM from Asylum Research (Santa Barbara, CA, USA). We used conductive diamond tip cantilevers (AD1-S-V0) from Adama Innovations Ltd. as AFM cantilevers with a nominal

stiffness of 1 N/m and a free resonance frequency of around 60 kHz, leading to a contact resonance of around 260 kHz. The DART measurements were performed with the AFM manufacturer's implemented DART module. For the BE measurements, we implemented a self-designed setup, adapted to the Cypher AFM. The band excitation signal was provided by using an arbitrary waveform generator (Keysight 33522B), and the cantilever deflection signal was analyzed by using a fast measuring card (Measurement Computing PCI-DAS4020/12). All experiments were performed at room temperature under ambient conditions. As outlined in the introduction, the ESM signals of two different materials were measured and compared. On the one hand, we used  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LMNO), which is a mixed ionic-electronic conductor and a promising high-voltage cathode material. The preparation of the LMNO film was described in Ref. 16. On the other hand, we used the Lithium-Ion Conducting Glass-Ceramic (LICGC<sup>TM</sup>) developed by Ohara Corporation. It is a commercially available solid state electrolyte.

## IV. RESULTS AND DISCUSSIONS

### A. Excitation method comparison

In the first step, we measured the ESM amplitude for one fixed position of the tip on the samples by using DART and BE. Figure 4 shows the specific amplitude signal after Fourier transformation for (a) DART and (b) BE. From these spectra, the Lorentzian curve is calculated by DART or fitted by BE. While the DART measurement delivers two amplitude peaks around the resonance curve, the BE measurement shows a full amplitude-frequency curve. The DART signal is averaged by the lock-in amplifier with a specific integration time, and therefore, it is less affected by noise as compared to the BE signal.

In the next step, we assess the frequency tracking capabilities of DART. To this end, we scanned over the sample surface using DART with two different scan rates. For minimizing the feedback oscillations of the frequency, a moderate DART feedback-gain was chosen. The center frequency shown in Figs. 5(b), 5(c), 5(f), and 5(g) is the mean value of

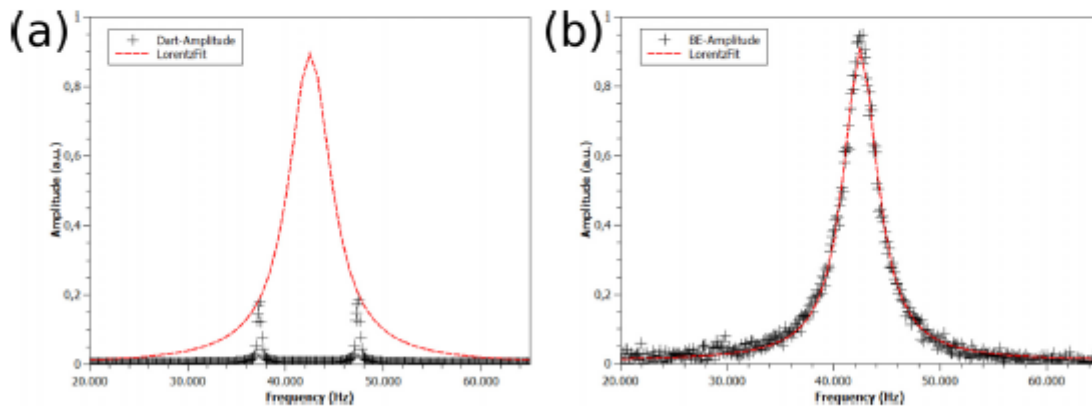


FIG. 4. Frequency spectra using (a) DART and (b) BE. Black data points were measured with an external measurement device and plotted together with a Lorentzian resonance curve in red. DART shows low noise and two peaks around the resonance. With these two peak values and the attendant phase signal, the resonance curve is calculated. In the case of BE, the experimental resonance curve is fitted by a Lorentzian function.



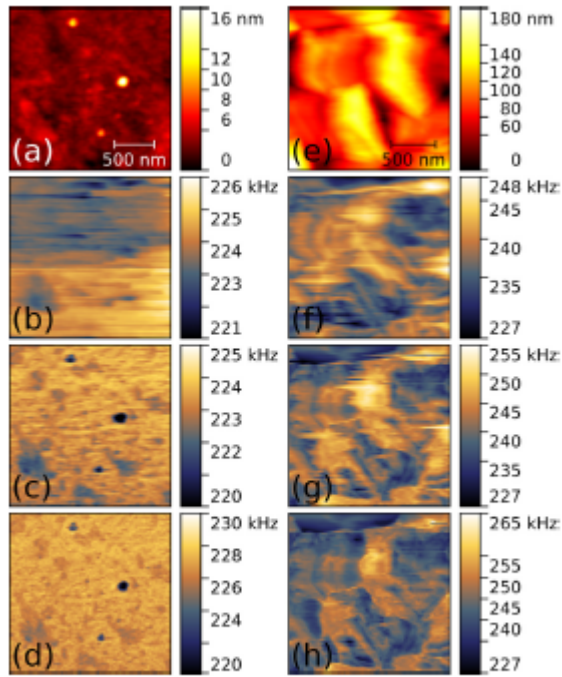


FIG. 5. Scan speed comparison using DART-ESM on (a)–(d) LICGC and (e)–(h) on LMNO: (a) Topography of LICGC  $2 \times 2 \mu\text{m}$ , (b) center frequency  $2 \mu\text{m/s}$ , (c) center frequency  $0.4 \mu\text{m/s}$ , (d) calculated DART-frequency  $0.4 \mu\text{m/s}$ , (e) topography of LMNO  $1.8 \times 1.8 \mu\text{m}$ , (f) center frequency  $3.6 \mu\text{m/s}$ , (g) center frequency  $0.1 \mu\text{m/s}$ , and (h) calculated DART-frequency  $0.1 \mu\text{m/s}$ .

the two excitation frequencies. First, the very flat LICGC sample was chosen to avoid strong frequency shifts due to lateral forces acting on the cantilever caused by surface topographic features [Figs. 5(a)–5(d)]. The measurements show that at usual AFM scan rates [Fig. 5(b)], the tracking system occasionally loses the resonance, i.e., the effective contact resonance lies outside the two probing resonance frequencies, and therefore, several data points are lost. However, at a scan rate that is five times lower [Fig. 5(c)], the tracking worked correctly, and the calculated frequency shift shows meaningful values over the entire scanned area [Fig. 5(d)].

The same measurements were performed on the rougher LMNO surface [Figs. 5(e)–5(h)]. Here, tracking errors are present even at the lowest scan rates, which are still practical. However, the DHO-based analysis was capable of correcting most of these errors [Fig. 5(h)] since it takes into account both amplitude and phase signals.

Finally, we draw a direct comparison of DART and BE results on the same samples. To this end, the DART and BE measurements were carried out with the same scan speed on the same surface area. The following discussion is based on the three resulting quantities: amplitude, frequency, and Q-factor. The shown amplitude is the drive amplitude of the driving system. Figure 6 shows the results for the  $\text{Li}^+$  ion conducting glass ceramic LICGC. The topographic image reveals the flat topography. Only at some position, small protrusions are detected, which are composed of small metallic Li particles, which had been generated in a previous experiment by a negative tip bias, as described in Ref. 17. These particles can also be detected in the ESM signals, in particular in the resonance frequency images due to the lower stiffness of lithium as compared to LICGC. The discussion of this ESM feature is, however, beyond the scope of this paper. Both techniques managed to track and fit, respectively, the resonance frequency sufficiently well. The amplitude images are similar; however, the DART scan shows less noise than the BE scan, which is related to the lack of signal averaging in BE. Interestingly, both the DART-based and the BE-based image give strong indication for an inverse correlation between ESM amplitude and resonance frequency.

As a second sample system, the mixed ion-electron conducting LMNO was examined (Fig. 7). Here, the topography is rougher originating from different crystalline grain sizes and orientations. Again, the amplitude and resonance frequency images point to an inverse correlation between the two quantities. In the BE image, the grain structure of the material and the grain boundaries are more clearly visible than in the DART image.

## B. Amplitude-frequency correlation

Next, we analyze the correlation between amplitude and frequency, which is apparent in Figs. 6 and 7, in a quantitative fashion. To this end, we plot in Fig. 8(a) normalized

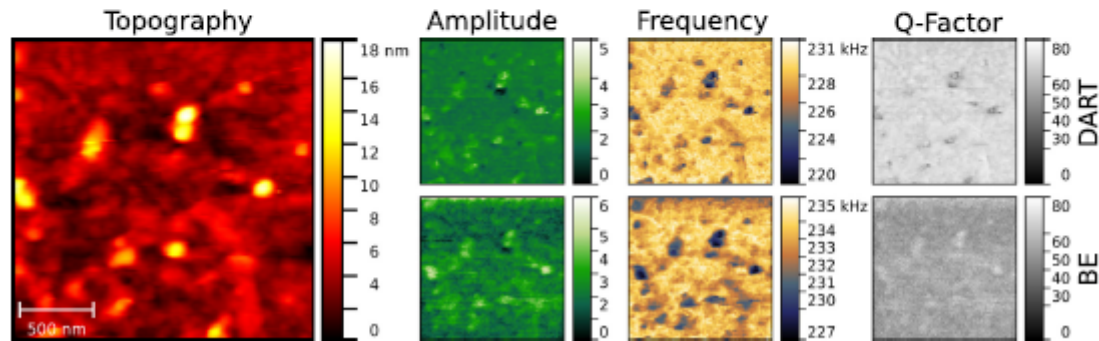


FIG. 6. ESM results for LICGC over a scan area of  $2 \times 2 \mu\text{m}$  with a scan speed of  $0.1 \mu\text{m/s}$  and an ac voltage amplitude of  $V_{ac} = 1 \text{ V}$ . DART is in the top row and BE in the bottom row. The amplitude, frequency, and Q-factor were calculated from the DHO model.

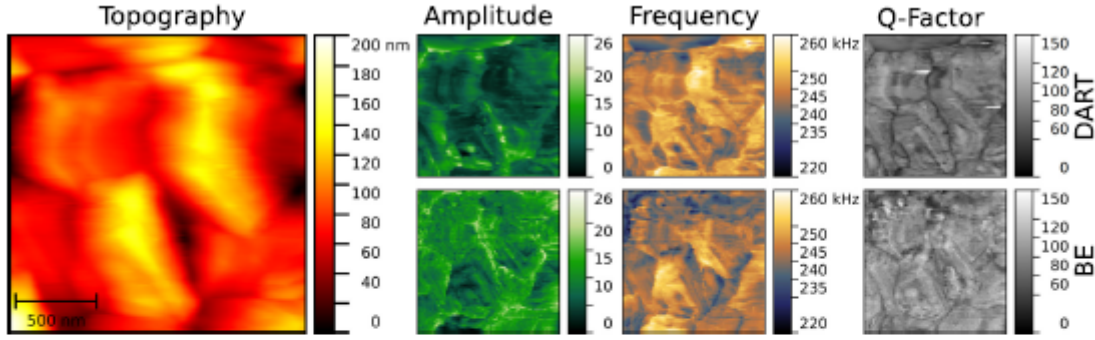


FIG. 7. ESM results for LMNO over a scan area of  $2 \times 2 \mu\text{m}$  with a scan speed of  $0.1 \mu\text{m/s}$  and an ac voltage amplitude of  $V_{ac} = 1.5 \text{ V}$ . DART is in the top row and BE in the bottom row. The amplitude, frequency, and Q-factor were calculated from the DHO model.

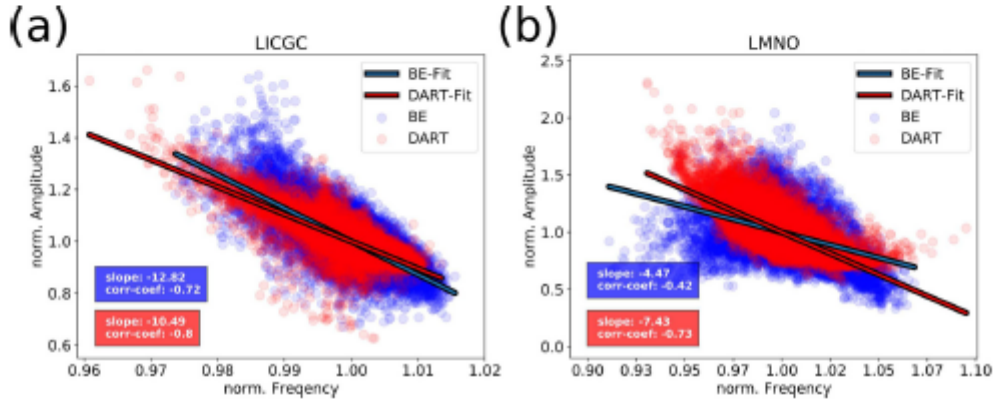


FIG. 8. Correlation analysis of normalized amplitude vs. normalized frequency obtained for (a) LICGC and (b) LMNO. Each plot contains  $128 \times 128$  measurement points. The slopes of the linear fit and the correlation coefficients are given.

amplitude versus a normalized frequency. Both quantities were calculated by normalization with the respective mean value. The degree of inverse correlation was quantified by calculating a correlation coefficient. The correlation coefficient is negative for both materials and excitation techniques. Overall, the DART data exhibit a stronger inverse correlation than the BE data. The reason for this is not understood at present, but the effect may be caused by tracking errors. In addition, we also show a linear fit of the data. Here, the slope obtained for LICGC is clearly more negative than the slope obtained for LMNO.

In order to understand this inverse correlation, we performed numerical simulations of cantilever dynamics using the model proposed by Bradler *et al.*<sup>15</sup> For the lever dimensions, we used values specified by the manufacturer. We also estimated the tip mass based on these values. Note that within this model, the excess lever length beyond the tip is interpreted as part of an effective tip mass and not as part of the lever length. We then measured the lever spring constant and the free resonance frequency. From these values, we calculated the lever mass. The contact stiffness range was then adjusted to match the observed contact resonance frequency range, keeping a typical contact stiffness ratio of  $k_{\text{hor}}/k_{\text{vert}} = 0.85$ .<sup>12,18</sup> Damping coefficients were chosen to reproduce the observed Q factors. The parameters used are summarized in Table I.

The main signal in ESM is the amplitude of the cantilever oscillation, which should be directly related to the Vegard strain of the sample surface at the position of the tip. Since frequency changes can influence the oscillation amplitude, there is a complex interdependence between these two parameters. The observed frequency changes are caused by the local variations of the effective contact stiffness.<sup>12</sup>

TABLE I. Simulation parameters used. The vertical contact stiffness was varied to reproduce the measured contact resonance frequency range; all the following parameters were coupled to that value.

Parameters	LICGC	LMNO
Lever length	236 $\mu\text{m}$	236 $\mu\text{m}$
Lever width	42 $\mu\text{m}$	42 $\mu\text{m}$
Tip height	6 $\mu\text{m}$	6 $\mu\text{m}$
Lever angle	11°	11°
Lever spring constant	1.1 N/m	1.1 N/m
Tip mass	2 ng	2 ng
Lever mass	41 ng	35 ng
Air damping coefficient	2000/s	2000/s
Vertical contact stiffness ( $k_{\text{vert}}$ )	130–330 N/m	65–360 N/m
Longitudinal contact stiffness ( $k_{\text{hor}}$ )	$0.85 \cdot k_{\text{vert}}$	$0.85 \cdot k_{\text{vert}}$
Vertical damping coefficient	$1 \times 10^{-7} \text{ s} \cdot k_{\text{vert}}$	$5 \times 10^{-8} \text{ s} \cdot k_{\text{vert}}$
Longitudinal damping coefficient	$1 \times 10^{-7} \text{ s} \cdot k_{\text{hor}}$	$5 \times 10^{-8} \text{ s} \cdot k_{\text{hor}}$



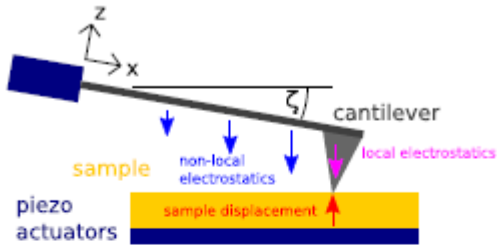


FIG. 9. Schematic depiction of three forces acting on a cantilever in ESM.

However, this contact stiffness also changes the oscillation lever shape and as a result also the measured amplitude.<sup>12</sup> In our simulation, we study the oscillation lever shape and the resulting amplitude for three types of sample/tip or sample/lever interactions: the vertical sample displacement (i.e., the Vegard strain), local electrostatic forces between the sample and tip, and non-local electrostatic forces between the sample and lever. This is illustrated in Fig. 9.<sup>15</sup>

In Fig. 10, we show the maximum deflection of the cantilever during an oscillation along the long beam axis  $x$  for different contact stiffness values. Note that both the contact resonance frequency and the lever shape are practically independent of the excitation type. Furthermore, in beam deflection AFM, the measured amplitude signal is proportional to the slope of the cantilever at the beam position and not to the absolute displacement. In general, a stiffer contact will result in a higher resonance frequency of the oscillating beam. At the same time, a higher contact stiffness will impede the motion of the tip, resulting in an inverse correlation between amplitude and frequency. For the cantilever excitation via local electrostatic forces, our simulations indeed show a strong inverse correlation between amplitude and frequency. For non-local electrostatic excitation, the inverse correlation still exists but is less pronounced since in this case, the force acts over the whole cantilever, which remains relatively free to move. The non-local electrostatic force is the strongest near the tip, where the lever is closest to the sample, leading

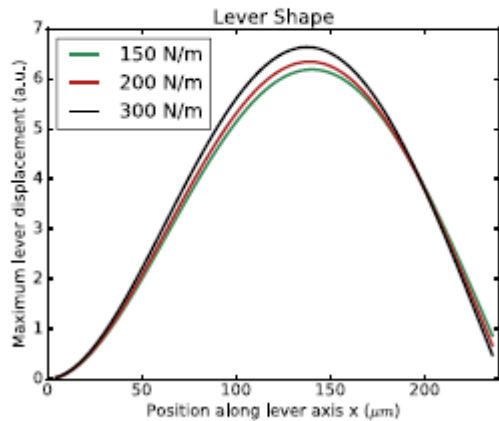


FIG. 10. Lever shape for different vertical contact stiffness values on LICGC normalized by the amplification factor  $Q$ . In this example, a periodical sample displacement of 1 pm was chosen as an excitation source for the cantilever oscillation.

to the moderate negative correlation. In the case of a vertical sample displacement due to Vegard strain, the sample surface will oscillate with the applied tip bias frequency, which couples mechanically into the cantilever motion through the tip-sample contact stiffness. The force acting on the cantilever is then proportional to the contact stiffness, which should lead to a higher amplitude at higher resonance frequencies. However, because of the increasing contact stiffness, the displacement amplitude at the tip decreases, as explained before. These two effects counteract each other, resulting in a small positive correlation between amplitude and frequency.

It is important to note that the above discussion is valid for the contact stiffness range in our experiments and simulations, but the discussed correlations may differ for significantly higher or lower contact stiffnesses.<sup>12</sup> The exact correlations depend on both the contact stiffness range and the cantilever properties and have to be evaluated individually for each sample under study and for each cantilever. It is conceivable that with cantilevers different from the one used here, the frequency-amplitude correlation analysis gives different results.

In Fig. 11, we show simulation results for (a) LICGC and (b) LMNO in the case of different sample/tip and sample/lever interactions exciting the cantilever oscillation. The simulation results are different for the two materials due to differences in the lever mass and in the contact stiffness of the materials. For LICGC, the simulations yielded the following slopes:  $a = -20.63$  for local electrostatic forces,  $a = -3.29$  for non-local electrostatic forces, and  $a = 3.02$  for vertical sample displacement due to Vegard strain. The experimental slope for LICGC obtained in BE measurements is  $a = -12.8$ , which points to a strong contribution of local electrostatic forces to the ESM signal. This is plausible since LICGC is a fast ionic conductor with very short double layer formation times, as can be estimated from the following calculation: In the case of a hemispherical tip, the nanoscopic resistance of the ion conductor  $R_{\text{nano}}$  is given by the spreading resistance formula and depends on the ionic conductivity  $\sigma$  and the contact radius  $r$

$$R_{\text{nano}} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma}. \quad (3)$$

The nanoscopic double layer capacitance  $C_{\text{nano}}$  can be estimated from an area-normalized capacitance  $C_A$  and the tip radius

$$C_{\text{nano}} = C_A \cdot \pi \cdot r^2. \quad (4)$$

The time-scale  $\tau$  of the double layer formation is then given by the product of  $R_{\text{nano}}$  and  $C_{\text{nano}}$

$$\tau = R_{\text{nano}} \cdot C_{\text{nano}} = \frac{C_A \cdot r}{2 \cdot \sigma}. \quad (5)$$

For estimating the time scale, we use typical values for the area-specific double layer capacitance of solid ion conductors,  $C_A \approx 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , and for the ionic conductivity of the LICGC,  $\sigma = 0.1 \text{ mS}/\text{cm}$ . Together with a tip radius of  $r = 15 \text{ nm}$  in our experiments, we obtain a time constant of

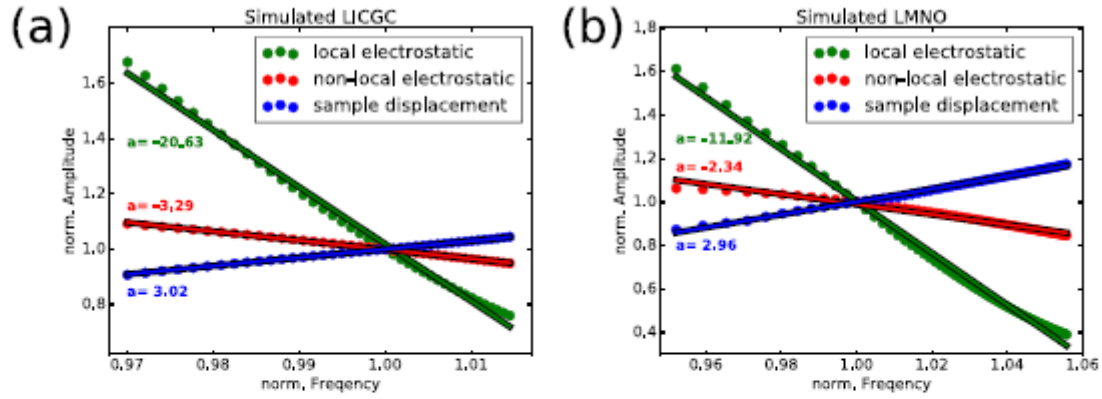


FIG. 11. Simulated amplitude-frequency correlations for (a) LICGC and (b) LMNO in the case of different sample/tip and sample/lever interactions exciting the cantilever oscillation.  $a$  denotes the slope of the fitted lines.

about 75 ns. This time scale is much shorter than the inverse contact resonance frequency. Consequently, the double layer charge should vary in phase with the tip ac voltage. This double layer formation causes large capacitance gradients, as has been observed in electrostatic force spectroscopy measurements on ion-conducting glasses.<sup>19</sup> Those measurements have been performed out-of-contact, and so the capacitance gradient was limited by a vacuum capacitance acting in series to the sample capacitance. Here, we perform in-contact measurements so that the increase in the capacitance gradients caused by double layer formation should be even stronger.

On the other hand, chemical diffusion and the formation of Vegard strains in pure ionic conductors are very slow processes due to the low electronic conductivity. For lithium aluminum titanium phosphate (LATP) type and lithium aluminum germanium phosphate (LAGP) type materials, like the LICGC glass ceramic, the electronic conductivity was found to be in the range of  $10^{-13}$  S/cm to  $10^{-9}$  S/cm.<sup>20–22</sup> From these values, we can estimate an upper limit for the chemical diffusion coefficient of lithium  $\tilde{D}_{Li}$  as follows:

$$\tilde{D}_{Li} = \frac{\sigma_{Li^+} \cdot \sigma_e}{\sigma_{Li^+} + \sigma_e} \cdot \frac{d \ln a_{Li}}{d \ln c_{Li}} \cdot \frac{k_B T}{N_V e^2}. \quad (6)$$

Here, we use  $\sigma_{Li^+} = 10^{-4}$  S/cm for the ionic conductivity of LICGC and  $\sigma_e \leq 10^{-9}$  S/cm for the electronic conductivity. The maximum values reported for the thermodynamic factor  $\frac{d \ln a_{Li}}{d \ln c_{Li}}$  are typically 1000.  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $e$  the elementary charge, and  $T$  the temperature, 298.15 K in our case. The lithium ion density  $N_V$  is  $6.5 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>, calculated from the molar mass of LAGP and its density of about 3 g/cm<sup>3</sup>.<sup>23</sup> This gives an upper limit of  $2.5 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s for  $\tilde{D}_{Li}$ . Assuming a diffusion length  $L = 50$  nm, this results in the following lower limit for the diffusion time  $\tau_{Diff}$ :

$$\tau_{Diff} = \frac{L^2}{\tilde{D}_{Li}} = \frac{(50 \text{ nm})^2}{2.5 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}} = 1 \text{ s}. \quad (7)$$

This estimation shows that the formation of  $Li^+$  ion and electron concentration gradients is too slow to contribute to the ESM signal at the contact resonance frequency.

In principle, Vegard strain can arise from ion concentration variations in the electrochemical double layers. Since charges stored in double layers are much smaller than charges stored by concentration variations over the bulk, we expect the Vegard strain caused by double layer formation to be small. However, to our knowledge, detailed calculations of this Vegard strain have not yet been carried out. In addition, non-local electrostatic forces should influence the ESM signal, resulting in an experimental  $a$  value, which is lower than the simulation results for exclusively local electrostatic forces.

In the case of the mixed conducting LMNO sample, the following slopes were obtained in the simulations:  $a = -11.92$  for local electrostatic forces,  $a = -2.34$  for non-local electrostatic forces, and  $a = 2.96$  for vertical sample displacement. The experimental slope of  $a = -4.5$  is at variance with the expectation for a pure Vegard strain. Thus, we also conclude that for LMNO, the local and non-local electrostatic interactions exert a significant influence on the ESM signal. The individual contributions of the Vegard strain and local and non-local electrostatic interactions to the ESM signal can, however, not be deduced from these experiments alone.

We have discussed above as to how the contact stiffness influences the sensitivity of the ESM signal with respect to different types of excitations. This leads to distinct correlations between the resonance frequency and measured amplitude for different excitation types. However, amplitude-frequency correlations can also arise from a spatially correlated variation of contact stiffness and excitation strength. Consequently, the observed amplitude-frequency correlation should be considered as an indicator for the predominant excitation type. Other types of analysis should be done to obtain additional information on the predominant excitation type, e.g., analysis of the voltage dependence of ESM signals.<sup>24</sup>

In order to simulate the cantilever dynamics in a specific experiment, simulation parameters should be adjusted to match the experimental cantilever properties and resonance frequency range. Then, simulations can be carried out with these parameters in order to predict amplitude-frequency correlations for different excitation types. These can then be



compared to the experimentally observed correlation in order to assess which excitation type is most likely the dominating one. Keep in mind, however, that in the case of heterogeneous samples, there may be a spatial correlation between contact stiffness and excitation strength. This would lead to an additional contribution to the correlation between the resonance frequency and measured amplitude.

Finally, we emphasize that the correlation between amplitude and resonance frequency plays an important role in the interpretation of ESM images. Since this correlation is caused by a complex interplay of tip/sample interaction, a lever/sample interaction, contact mechanics, and cantilever dynamics, the obtained amplitude does not exclusively reflect sample properties. Consequently, a correction of ESM amplitude images with respect to this amplitude-frequency correlation is needed, before conclusions about electrochemical processes in the sample (ion transport and chemical diffusion) can be drawn.

## V. CONCLUSIONS

In this work, we compared the two common excitation methods (DART and BE) for resonance-amplified ESM and discussed principle and technical differences. First, the limitations of resonance tracking in DART were investigated. We compared the measurements with DART and BE that were performed with the same scanning parameters on two different samples, a purely ion conducting sample and a mixed ion-electron conducting sample. We found that DART and BE have both assets and drawbacks, but can deliver similar results with the right scan parameters. However, the direct comparison demonstrates that BE delivers more reliable and reproducible results due to the absence of tracking errors. Furthermore, we found a significant inverse correlation between the resonance frequency and ESM amplitude, which is due to a complex interplay of the tip/sample interaction, lever/sample interaction, contact mechanics, and cantilever dynamics. The inverse correlation observed for the pure ionic conductor LICGC and for the mixed ion-electron conductor LMNO points to a significant contribution of local and non-local electrostatic forces to the ESM signal. The inverse correlation implies that the ESM amplitude does not exclusively reflect the electrochemical properties of the samples. This shows that the comparison of experimental and theoretical amplitude-frequency correlation can, therefore, substantially help in the interpretation of ESM images.

## ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the financial support within the LOEWE program of excellence of the Federal State of Hessen (project initiative STORE-E).

<sup>1</sup>U. Rabe, S. Amelio, E. Kester, V. Scherer, S. Hirsekorn, and W. Arnold, "Quantitative determination of contact stiffness using atomic force acoustic microscopy," *Ultrasonics* **38**, 430–437 (2000).

<sup>2</sup>A. Roelofs, U. Böttger, R. Waser, F. Schlaphof, S. Trogisch, and L. M. Eng, "Differentiating 180° and 90° switching of ferroelectric domains

with three-dimensional piezoresponse force microscopy," *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3444–3446 (2000).

<sup>3</sup>N. Balke, I. Bdikin, S. V. Kalinin, and A. L. Kholkin, "Electromechanical imaging and spectroscopy of ferroelectric and piezoelectric materials: State of the art and prospects for the future," *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1629–1647 (2009).

<sup>4</sup>S. Jesse, S. V. Kalinin, R. Proksch, A. P. Baldorf, and B. J. Rodriguez, "The band excitation method in scanning probe microscopy for rapid mapping of energy dissipation on the nanoscale," *Nanotechnology* **18**, 435503 (2007).

<sup>5</sup>S. Jesse and S. V. Kalinin, "Band excitation in scanning probe microscopy: Sines of change," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 464006 (2011).

<sup>6</sup>B. J. Rodriguez, C. Callahan, S. V. Kalinin, and R. Proksch, "Dual-frequency resonance-tracking atomic force microscopy," *Nanotechnology* **18**, 475504 (2007).

<sup>7</sup>A. Gannepalli, D. G. Yablon, A. H. Tsou, and R. Proksch, "Corrigendum: Mapping nanoscale elasticity and dissipation using dual frequency contact resonance AFM," *Nanotechnology* **24**, 159501 (2013).

<sup>8</sup>N. Balke, S. Jesse, A. N. Morozovska, E. Eliseev, D. W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R. E. Garcia, N. Dudney, and S. V. Kalinin, "Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode," *Nat. Nanotechnol.* **5**, 749–754 (2010).

<sup>9</sup>S. Jesse, A. Kumar, T. M. Arruda, Y. Kim, S. V. Kalinin, and F. Ciucci, "Electrochemical strain microscopy: Probing ionic and electrochemical phenomena in solids at the nanometer level," *MRS Bull.* **37**, 651–658 (2012).

<sup>10</sup>S. Y. Luchkin, K. Romanyuk, M. Ivanov, and A. L. Kholkin, "Li transport in fresh and aged LiMnO<sub>4</sub> cathodes via electrochemical strain microscopy," *J. Appl. Phys.* **118**, 072016 (2015).

<sup>11</sup>D. O. Alikin, A. V. Ievlev, S. Y. Luchkin, A. P. Turygin, V. Y. Shur, S. V. Kalinin, and A. L. Kholkin, "Characterization of LiMnO<sub>4</sub> cathodes by electrochemical strain microscopy," *Appl. Phys. Lett.* **108**, 113106 (2016).

<sup>12</sup>N. Balke, S. Jesse, P. Yu, B. Carmichael, S. V. Kalinin, and A. Tselev, "Quantification of surface displacements and electromechanical phenomena via dynamic atomic force microscopy," *Nanotechnology* **27**, 425707 (2016).

<sup>13</sup>A. Tselev, A. N. Morozovska, A. Udod, E. A. Eliseev, and S. V. Kalinin, "Self-consistent modeling of electrochemical strain microscopy of solid electrolytes," *Nanotechnology* **25**, 445701 (2014).

<sup>14</sup>N. Balke, S. Jesse, B. Carmichael, M. B. Okatan, I. I. Kravchenko, S. V. Kalinin, and A. Tselev, "Quantification of in-contact probe-sample electrostatic forces with dynamic atomic force microscopy," *Nanotechnology* **28**, 065704 (2017).

<sup>15</sup>S. Bradler, S. R. Kachel, A. Schirmeisen, and B. Roling, "A theoretical model for the cantilever motion in contact-resonance atomic force microscopy and its application to phase calibration in piezoresponse force and electrochemical strain microscopy," *J. Appl. Phys.* **120**, 165107 (2016).

<sup>16</sup>M. Gellert, K. I. Gries, J. Zakel, S. Kranz, S. Bradler, E. Hornberger, S. Müller, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz et al., "Charge transfer across the interface between LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> high-voltage cathode films and solid electrolyte films," *J. Electrochem. Soc.* **162**, A754–A759 (2015).

<sup>17</sup>J. Krumpelmann, D. Dietzel, A. Schirmeisen, C. Yada, F. Rosciano, and B. Roling, "Nanoscale electrochemical measurements on a lithium-ion conducting glass ceramic: In-situ monitoring of the lithium particle growth," *Electrochem. Commun.* **18**, 74–77 (2012).

<sup>18</sup>U. Rabe, E. Kester, and W. Arnold, "Probing linear and non-linear tip-sample interaction forces by atomic force acoustic microscopy," *Surf. Interface Anal.* **27**, 386–391 (1999).

<sup>19</sup>A. Schirmeisen and B. Roling, "Characterizing ion dynamics in nanoscopic volumes: Time-domain electrostatic force spectroscopy on solid electrolytes," *Monatsh. Chem. - Chem. Mon.* **140**, 1103–1112 (2009).

<sup>20</sup>J. Tan and A. Tiwari, "Fabrication and characterization of Li<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> thin films for lithium ion battery," *ECS Solid State Lett.* **1**, Q57–Q60 (2012).

<sup>21</sup>D. Seol, H. Seo, S. Jesse, and Y. Kim, "Nanoscale mapping of electromechanical response in ionic conductive ceramics with piezoelectric inclusions," *J. Appl. Phys.* **118**, 072014 (2015).

<sup>22</sup>Q. Ling, Z. Yu, H. Xu, G. Zhu, X. Zhang, Y. Zhao, and A. Yu, "Preparation and electrical properties of amorphous Li-Al-Ti-P-O thin film electrolyte," *Mater. Lett.* **169**, 42–45 (2016).

<sup>23</sup>Y. Cui, M. M. Mahmoud, M. Rohde, C. Ziebert, and H. J. Seifert, "Thermal and ionic conductivity studies of lithium aluminum germanium phosphate solid-state electrolyte," *Solid State Ionics* **289**, 125–132 (2016).

<sup>24</sup>R. Proksch, "Electrochemical strain microscopy of silica glasses," *J. Appl. Phys.* **116**, 066804 (2014).

# Veröffentlichung 3: Stephan Bradler, André Schirmeisen, Bernhard Roling, Journal of Applied Physics 2017, 122, 65106.

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 122, 065106 (2017)



## Amplitude quantification in contact-resonance-based voltage-modulated force spectroscopy

Stephan Bradler,<sup>1,a)</sup> André Schirmeisen,<sup>2</sup> and Bernhard Roling<sup>1</sup><sup>1</sup>Department of Chemistry, University of Marburg, Hans-Meerwein-Strasse 4, 35032 Marburg, Germany<sup>2</sup>Institute of Applied Physics, University of Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

(Received 2 May 2017; accepted 31 July 2017; published online 14 August 2017)

Voltage-modulated force spectroscopy techniques, such as electrochemical strain microscopy and piezoresponse force microscopy, are powerful tools for characterizing electromechanical properties on the nanoscale. In order to correctly interpret the results, it is important to quantify the sample motion and to distinguish it from the electrostatic excitation of the cantilever resonance. Here, we use a detailed model to describe the cantilever dynamics in contact resonance measurements, and we compare the results with experimental values. We show how to estimate model parameters from experimental values and explain how they influence the sensitivity of the cantilever with respect to the excitation. We explain the origin of different crosstalk effects and how to identify them. We further show that different contributions to the measured signal can be distinguished by analyzing the correlation between the resonance frequency and the measured amplitude. We demonstrate this technique on two representative test samples: (i) ferroelectric periodically poled lithium niobate, and (ii) the Na<sup>+</sup>-ion conducting soda-lime float glass. We extend our analysis to higher cantilever bending modes and show that non-local electrostatic excitation is strongly reduced in higher bending modes due to the nodes in the lever shape. Based on our analyses, we present practical guidelines for quantitative imaging. Published by AIP Publishing. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4998435>]

### INTRODUCTION

Contact-resonance atomic force microscopy (CR-AFM) techniques, such as electrochemical strain microscopy (ESM),<sup>1</sup> piezoresponse force microscopy (PFM),<sup>2</sup> atomic force acoustic microscopy,<sup>3</sup> ultrasonic force microscopy,<sup>4</sup> scanning thermo-ionic microscopy,<sup>5</sup> and others,<sup>6</sup> offer valuable insight into dynamic processes in various classes of materials. The main advantage of exciting the cantilever at its resonance frequency is the strong signal enhancement, which allows even very small cantilever excitation forces to be measured.<sup>1,6–8</sup> At these relatively high frequencies, noise is also smaller and the mechanical and electrical contact between the tip and the sample improves.<sup>8–11</sup>

In ESM and PFM, one goal is to understand the relationship between the voltage applied to the tip and the resulting sample motion. One problem is that not only sample motion caused by Vegard strain (ESM) or piezoelectricity (PFM) excites the cantilever dynamics, but there can also be several other electromechanical contributions to the signal, such as piezoelectricity and flexoelectricity, as well as electrostatic interactions between the sample and the cantilever.<sup>12–20</sup> Therefore, in order to understand the origin of ESM and PFM signals, it is important to distinguish the actual sample motion from electrostatic excitations of the cantilever. In addition, the tensor nature of the electromechanical coupling and the three-dimensional nature of the electric field and resulting sample motion also complicate the interpretation of electromechanical signals.<sup>11,21,22</sup> Electrostatic forces act on both the tip (local) and the lever (non-local) and are

often considered an undesired background signal.<sup>11,21,23–27</sup> These forces were recognized early as a significant signal contribution and were detected especially when using soft levers.<sup>6,23,28</sup> When properly distinguished from electromechanical excitation, however, they can be very useful in order to gain additional information about the sample. In general, electrostatic forces  $F_{es}$  can be expressed in terms of the capacitance gradient  $dC/dz$  and the potential difference  $\Delta V$  between the cantilever and the sample<sup>23</sup>

$$F_{es} = -\frac{1}{2} * \frac{dC}{dz} * \Delta V^2. \quad (1)$$

The potential difference between the cantilever and the sample is given by the difference between the applied DC voltage  $V_{DC}$  and the surface potential  $V_{surf}$  and by the AC voltage  $V_{AC}$ , applied at the angular frequency  $\omega$  [Eq. (2)]

$$\Delta V = V_{DC} - V_{surf} + V_{AC} \cos \omega t. \quad (2)$$

Inserting this equation into Eq. (1) then gives

$$F_{es} = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} * \left[ (V_{DC} - V_{surf})^2 + 2 * (V_{DC} - V_{surf}) * V_{AC} \cos \omega t + V_{AC}^2 (\cos \omega t)^2 \right]. \quad (3)$$

The first term in the square brackets in Eq. (3) is a static signal contribution, the second term is a dynamic excitation at  $\omega$ , while the last term contributes to the static signal and adds a dynamic excitation at  $2\omega$ . Thus, the signal at  $\omega$  is exclusively given by the second term. It is proportional to the potential difference  $V_{DC} - V_{surf}$  and also to the capacitance gradient  $dC/dz$ . In order to reduce the capacitance

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed: Stephan.Bradler@chemie.uni-marburg.de



gradient for the non-local electrostatics acting on the lever, measurements can be performed at the edge of the sample, with the major part of the lever not above the sample.<sup>10,29</sup> Another approach is to use small, stiff levers with long tips.<sup>11</sup> One can also reduce the potential difference by measuring  $V_{surf}$  in a Kelvin probe experiment<sup>30</sup> and then setting  $V_{DC} = V_{surf}$ , assuming that  $V_{surf}$  stays constant. Other researchers applied the voltage to the sample instead of the tip or used shielded levers.<sup>11,31</sup>

In order to distinguish between different excitation types, measurements have been performed by exciting the lever at half the resonance frequency so that the resonance frequency is at  $2\omega$ , thus measuring the quadratic signal proportional to  $(\cos \omega t)^2$ .<sup>32,33</sup> For piezoelectricity, no such quadratic signal should be present, whereas electrostatic interactions show a quadratic contribution. Another approach is to use a switching spectroscopy pulse scheme, in which  $V_{DC}$  is switched on and off with varied amplitude, with the aim to distinguish between electromechanics and electrostatics.<sup>23,34–37</sup>

The quantification of the sample displacement includes both the amplitude and the phase of the signal. On ferroelectric samples, the phase should be either  $0^\circ$  or  $180^\circ$ , depending on the polarization direction. The phase difference of  $180^\circ$  was recognized early as an important condition for proper imaging.<sup>11,23,25,26</sup> For non-ferroelectric samples, this does not have to be the case, but the phase is still an important quantity, for example, in switching spectroscopy measurements.<sup>37</sup> We recently showed that a significant contribution to the phase signal is caused by instrument background, but can be corrected using a simple calibration technique.<sup>38</sup>

The amplitude can be measured quantitatively by using single frequency measurements well below the first resonance frequency or by using a laser Doppler vibrometer instead of an optical beam deflection setup.<sup>8,10,11,25,27</sup> However, these techniques are not performed at the resonance frequency and therefore sacrifice the resonance enhancement. Measuring at the resonance frequency, on the other hand, poses additional challenges: (i) Excitation and amplification have to be distinguished. This can be achieved by using either band excitation (BE) or dual AC resonance tracking (DART).<sup>39–42</sup> Both techniques require extra hardware for excitation and data acquisition as well as additional data analysis; (ii) In order to understand the signal generation at the resonance frequency, the cantilever motion has to be modeled, and the results have to be used for proper calibration.

In this paper, we give a detailed discussion of the cantilever motion in contact-resonance atomic force microscopy. Based on this discussion, we present methods to distinguish between different excitation types, quantify the excitation, minimize crosstalk effects, strongly reduce non-local electrostatic contributions, and optimize the signal strength.

#### CANTILEVER MOTION IN DYNAMIC CONTACT MODE

The sensitivity of cantilevers is usually calibrated by performing static force curve measurements, as illustrated in Fig. 1.

The sample is displaced by a given distance  $d_1$ , which causes the lever to bend. A laser beam bounces off the lever at the tip position, giving a signal that is proportional to the

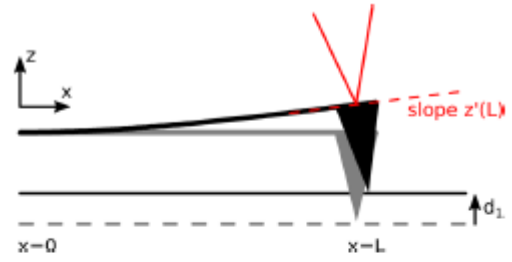


FIG. 1. Calibration in AFM measurements. The sample is displaced by a given distance  $d_1$ . This causes the lever to bend, leading to a change in the slope  $z'(L)$  at the tip ( $x=L$ ). This slope change is recorded by a laser beam bouncing off the lever and detected by a four-segmented photodiode.

local slope  $z'(L)$  of the lever. The measured signal  $V_{static}^{ph}$  can be written in terms of a conversion factor  $s$  between the slope  $z'(L)$  and the detector signal. This slope is a product of the sample displacement  $d_1$  and the static sensitivity  $S_{static}$  of the slope towards the displacement<sup>6</sup>

$$V_{static}^{ph} = s * z'(L)_{static} = s * S_{static} * d_1. \quad (4)$$

During this calibration,  $V_{static}^{ph}$  is measured at a known value of  $d_1$ , giving the product  $s * S_{static}$ . The same principle can be applied to dynamic measurements. The periodical sample motion with amplitude  $d_1$  leads to a changing lever slope, which is recorded by the signal  $V_{dynamic}^{ph}$ . At the resonance frequency, the signal is additionally amplified by the amplification factor  $Q$ <sup>6</sup>

$$V_{dynamic}^{ph} = s * z'(L)_{dynamic} = s * S_{dynamic} * d_1 * Q. \quad (5)$$

The sample motion and the amplification factor  $Q$  can be distinguished using peak analysis techniques, such as band excitation (BE)<sup>39,40</sup> and dual AC resonance tracking (DART),<sup>41,42</sup> both describing the resonance peak by the damped harmonic oscillator (DHO) model. These yield the amplification factor  $Q$  and the drive amplitude  $A_{drive}$

$$A_{drive} = s * S_{dynamic} * d_1. \quad (6)$$

This drive amplitude is usually directly converted into a value of  $d_1$ , using the known factor  $s * S_{static}$ . Unfortunately, the dynamic sensitivity is generally different from the static sensitivity ( $S_{dynamic} \neq S_{static}$ ), so the obtained amplitude signals are not correctly calibrated. Consequently, Balke *et al.* introduced the shape factor  $\lambda$  to describe this discrepancy<sup>6</sup>

$$\lambda = \frac{S_{dynamic}}{S_{static}}. \quad (7)$$

The static sensitivity can be directly obtained from the static beam equation and depends only on the lever length  $L$  and the lever tilt  $\zeta$ <sup>6</sup>

$$S_{static} = \frac{3}{2 * L * \cos \zeta}. \quad (8)$$

The dynamic sensitivity depends on the lever shape, which in turn depends on the boundary conditions, most notably on

the contact stiffness. Several groups have measured the lever shape by varying the laser spot position on the lever in both optical beam deflection and laser Doppler vibrometer setups.<sup>11,27,43–45</sup> In order to understand the lever shape and predict  $S_{dynamic}$ , a theoretical model of the lever motion based on the dynamic beam equation is required, and several such models have been developed.

Jesse *et al.* developed a simple mechanical model with a lever parallel to the sample and a tip coupled to the sample via three springs.<sup>25</sup> They calculated the lever motion caused by a three-dimensional sample motion as well as by local electrostatic and non-local electrostatic interactions. They gave general equations for the measured amplitude compared to the static signal and discussed these equations for various limiting cases. They also gave a characteristic equation for the resonance, but did not discuss the signal explicitly at the resonance frequency.<sup>25</sup>

Balke *et al.*<sup>6</sup> used a detailed mechanical model for the cantilever motion in CR-AFM, initially developed by Rabe<sup>46</sup> in the context of atomic force acoustic microscopy. The model includes two-dimensional springs and dashpots at the tip-sample contact, excess lever length beyond the tip, a lever tilt, and air damping. The model considers vertical sample motion as the only excitation type. The authors discuss the influence of the contact stiffness on the lever shape and the resulting sensitivity of the signal towards the excitation at the resonance frequency.<sup>6</sup>

In this work, we use a model we recently introduced.<sup>38</sup> It models the tip-sample contact as vertical and longitudinal springs and dashpots and includes both lever and sample tilt, air damping, and a tip mass. In the model, excess lever length beyond the tip is interpreted as part of an effective tip mass and not of the lever length. We discuss vertical and longitudinal sample motion as well as local (acting on the tip) and non-local (acting on the lever) electrostatic forces as excitation types, similar to the model by Jesse *et al.* However, since we include a lever tilt, the non-local electrostatic force is non-uniform along the lever, and the cantilever motion has to be calculated numerically.

Like in the work by Balke *et al.*, we analyze the signal at the resonance frequency and include a lever tilt. The main advantage of our model is that we can also calculate the cantilever motion for the three excitation types other than vertical sample displacement and compare the results. In addition, the inclusion of a tip mass allows a more reliable determination of the contact stiffness, which is crucial for the quantification of the dynamic sensitivity.

## EXPERIMENTAL

### ESM/PFM measurements

All measurements were performed on a Cypher AFM equipped with an environmental scanner. The tip used was a conductive diamond tip AD-E-2.8 by Adama Innovations. Samples were commercially available periodically poled lithium niobate (PPLN) (Asylum Research) and soda-lime float glass (Edmund Optics). Prior to the measurements, the samples were cleaned with ethanol and deionized water and then cleaned in air plasma at 75 W for 5 min using a Zepto plasma cleaner (Diener electronic). Measurements were performed in the DART mode, using a scan size of  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  with

$128 \times 128$  pixel and 0.1 Hz (10 s per line). A DART analysis was performed at each pixel, and the resonance frequency was then averaged over the entire scan size. A mean drive amplitude was determined as follows: The drive amplitude for each pixel was plotted against the resonance frequency of this pixel, disregarding data points with a resonance frequency separated more than three times the standard deviation from the average resonance frequency. The remaining data points were fitted with a straight line, and the value of the fitted curve at the average resonance frequency was used as the mean drive amplitude. Several images were recorded for each sample and resonance mode.

## Simulations

Simulations were carried out using a self-written script in C++. For a given set of input parameters, the frequency was varied and the resulting amplitudes of  $z'(L)$  were calculated. 1 kHz below and above the frequency with the highest amplitude, these calculations were repeated. With the calculated amplitude and phase values, a DART analysis was performed in order to obtain a good estimate for the resonance frequency  $f_{res}$  and the amplification factor  $Q$ . This theoretical DART analysis was repeated at the frequencies  $f_{res} * (1 \pm \frac{1}{\sqrt{8Q}})$ , as suggested for optimal DART imaging,<sup>42</sup> and the resulting values for the DHO parameters were used. The parameters for the generic lever used in Figs. 3–6 are summarized in Table I. For the comparison with experimental results, the procedure described in the Results section was used. Most parameters were taken from manufacturer specifications, and the spring constant was determined using the Sader method.<sup>47</sup> Tip mass, lever mass, and air damping coefficient were automatically optimized to reproduce the measured free resonance frequencies and amplification factors. The contact stiffness and damping were then automatically adjusted, until the contact resonance frequency and the amplification factor were reproduced. The obtained parameters are summarized in Tables II and III.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Estimation of model parameters

In order to compare our model with experiments, we need to estimate the model parameters. Figure 2 shows a sketch of the model with an illustration of the parameters.<sup>38</sup>

TABLE I. Simulation parameters used for Figs. 3–6. The following parameters were not changed:  $k = 1 \text{ N/m}$ ;  $L = 200 \mu\text{m}$ ;  $H = 10 \mu\text{m}$ ;  $w = 40 \mu\text{m}$ ;  $m_t = 40 \text{ ng}$ ;  $\eta = 2000 \text{ s}^{-1}$ ;  $\psi = 0$ ;  $k_2 = 0.85 k_1$ ;  $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ . Values in brackets were only used for the simulations with that specific excitation type and were set to zero in other simulations.

Parameter	Figure 3	Figure 4	Figure 5	Figure 6
$k_1/(\text{N/m})$	10–1000	1–10 000	100–300	100–300
$d_1/\mu\text{m}$	0	1	(1)	(1)
$d_2/\mu\text{m}$	0	0	(0.1)	(0.1)
$f_0/\text{pN}$	–100	0	(–100)	(–100)
$(V_{DC} - V_{acrf}) * V_{AC}/V^2$	0	0	(1)	(1)
$m_t/\text{ng}$	0–8	0	0	4
$\zeta$	0	0	0	0.2



TABLE II. Simulation parameters used for Figs. 7 and 9. The following parameters were not changed:  $k = 2.45 \text{ N/m}$ ;  $L = 205 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $H = 15 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $w = 35 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $m_L = 44.8661 \text{ ng}$ ;  $m_T = 4.11471 \text{ ng}$ ;  $\eta = 2255.19 \text{ s}^{-1}$ ;  $\zeta = 0.192$  ( $=11^\circ$ );  $\psi = 0$ ;  $k_2 = 0.85 k_1$ ;  $\gamma_2 = 0.85 \gamma_1$ . When varying  $k_1$ ,  $\gamma_1$  was adjusted to obtain reasonable values for  $Q$ . Values in brackets were only used for the simulations with that specific excitation type and were set to zero in other simulations.

Parameter	Figure 7(a)	Figure 9(a)	Figure 9(b)	Figure 7(b)	Figure 9(c)	Figure 9(d)
Eigenmode	1	2	3	1	2	3
$k_1/(\text{N/m})$	57–86	44–49	28–31	118–741	74–102	35–75
$d_1/\text{pm}$	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
$d_2/\text{pm}$	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)
$f_0/\text{pN}$	(−100)	(−100)	(−100)	(−100)	(−100)	(−100)
$(V_{DC} - V_{eq}) * V_{AC}/V^2$	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)

TABLE III. Simulation parameters used for Figs. 8, 10, and 11. The constant parameters are the same as in Table II.

Parameter	Figure 8	Figure 10(a)	Figure 10(b)	Figure 11
$k_1/(\text{N/m})$ (for different modes)	2.45–24 500	71.7075 (1st) 46.7526 (2nd) 29.6153 (3rd)	207.259 (1st) 92.4631 (2nd) 58.0398 (3rd)	100
$\gamma_1/\mu\text{N} * \text{s/m}$ (for different modes)	Adjusted for reasonable value of $Q$	0.503508 (1st) 0.909310 (2nd) 0.784819 (3rd)	5.28565 (1st) 0.978459 (2nd) 0.740482 (3rd)	0
$d_1/\text{pm}$	1	(1)	(1)	1
$d_2/\text{pm}$	0	(0.1)	(0.1)	0
$f_0/\text{pN}$	0	(−100)	(−100)	0
$(V_{DC} - V_{eq}) * V_{AC}/V^2$	0	(1)	(1)	0

The cantilever dimensions are usually specified by the manufacturer. The lever tilt is determined by the instrument, and the sample slope can be obtained from topography images. The lever stiffness is usually specified by the manufacturer, but can also be measured using thermal scans with much better precision. The next important step is to determine the lever and tip mass. To this end, the first and second order free normal resonance frequencies can be measured in a thermal scan.<sup>47,48</sup> Then the lever and the tip mass can be adjusted to match both frequencies. Note that the ratio of the free resonance frequencies depends on the ratio of the lever and the tip mass, as shown in Fig. 3(a). This ratio is crucial for the next step, namely to determine the contact stiffness. Here we need to estimate the ratio of the longitudinal and vertical contact stiffness, which for isotropic materials depends on the Poisson ratio. In this paper, we use a typical value of  $k_2/k_1 = 0.85$ .<sup>6,46</sup> A detailed discussion of the contact mechanics might predict

other ratios,<sup>49</sup> but this is hard to estimate from experiment, and the ratio was found to have little influence on the resulting shape factors.<sup>6</sup> The contact stiffness can then be adjusted to match the observed contact resonance frequency, as illustrated in Fig. 3(b). Note that neglecting the tip mass can lead to an error in the contact stiffness as high as one order of magnitude. Additionally, the damping coefficients can be chosen such that the observed amplification factors are reproduced. For strong damping, this can also influence the resonance frequencies and should be considered when optimizing the masses and the contact stiffness.

#### Analysis of the measured signals

As illustrated in Fig. 4, the dynamic lever shape changes with contact stiffness, which, in turn, influences the shape factor  $\lambda = S_{\text{dynamic}}/S_{\text{static}}$ . A negative shape factor arises when the sign of the static and dynamic sensitivity is different. In practical measurements, an absolute drive amplitude is obtained. A change in the sign of the shape factor results in a  $180^\circ$  jump of the drive phase.

For very low contact stiffnesses [green curve in Fig. 4(a)], the shape resembles the free cantilever motion. When increasing the contact stiffness, this shape changes and reaches one point, where the local slope at the tip is zero (cyan curve), meaning that no signal is recorded. The slope then strongly increases and reaches a maximum, where the shape factor remains fairly constant (blue and magenta curves), before declining again for extremely stiff contacts, where not only the absolute displacement but also the slope at the tip is strongly limited by the contact stiffness (red curve). These results are in excellent agreement with the work by Balke *et al.*, who introduced this discussion using a similar model.<sup>6</sup>

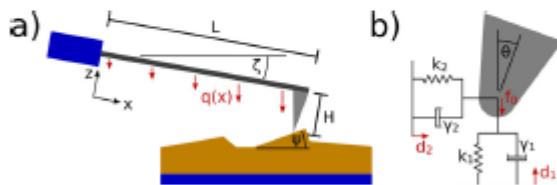


FIG. 2. Model used in the simulations. a) Entire lever, b) contact region. Cantilever properties are length  $L$ , width  $w$ , stiffness  $k$ , lever mass  $m_L$ , tip height  $H$ , tip mass  $m_T$ , and air damping coefficient  $\eta$ . The total contact angle  $\theta$  is a sum of the lever tilt  $\zeta$  and the sample angle  $\psi$ . The contact is modeled with vertical and longitudinal stiffnesses  $k_1$  and  $k_2$  as well as vertical and longitudinal damping coefficients  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$ . Excitation types shown in red are vertical sample motion  $d_1$ , longitudinal sample motion  $d_2$ , local electrostatic force  $f_0$ , and distributed electrostatic load  $q(x)$ .

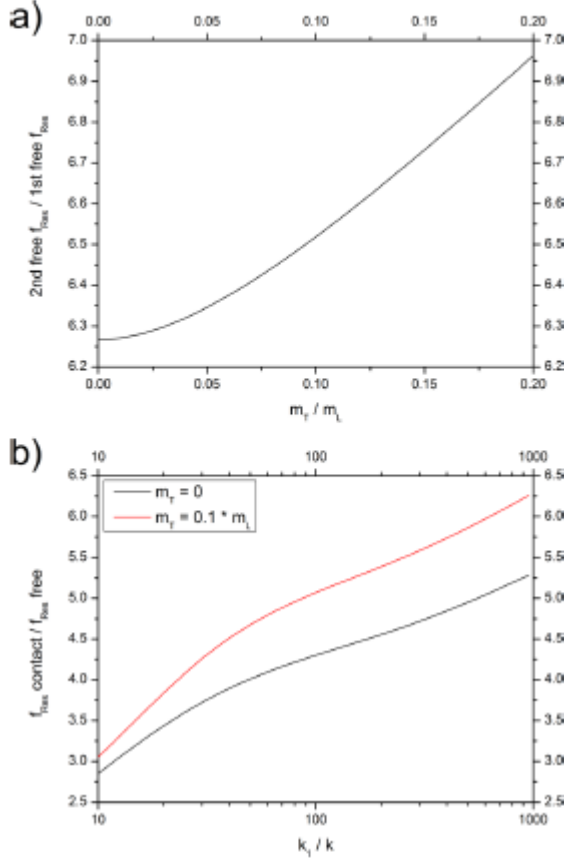


FIG. 3. Calibration of lever mass, tip mass and contact stiffness based on measured resonance frequencies: (a) Ratio between the first two free resonance frequencies as a function of the tip/lever mass ratio. (b) Ratio between the first contact resonance frequency and the first free resonance frequency as a function of the ratio between contact stiffness and static lever stiffness, shown for levers with and without tip mass.

In order to understand the relationship between the lever shape and the shape factor in more detail, we compare the excitation power  $P_{exc}$  and dissipated power  $P_{diss}$ , which have to be equal in the steady state<sup>50</sup>

$$P_{exc} = P_{diss}. \quad (9)$$

The excitation power, averaged over one oscillation cycle, can be written as

$$\langle P_{exc} \rangle = \frac{1}{2} * \omega * |F * A(F)| * \sin \Delta \varphi(F, A(F)). \quad (10)$$

Here,  $\omega$  is the angular frequency of the motion,  $F$  is the amplitude of the excitation force,  $A(F)$  is the amplitude of the lever motion at the point and direction of the force, and  $\Delta \varphi(F, A(F))$  is the phase angle between the force and the motion.

In the case of vertical sample displacement ( $F = k_1 * d_1$ ), no contact damping ( $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ ), no contact angle ( $\theta = 0$ ), and for exciting exactly at the resonance frequency ( $\Delta \varphi(F, A(F)) = 90^\circ$ ), this becomes

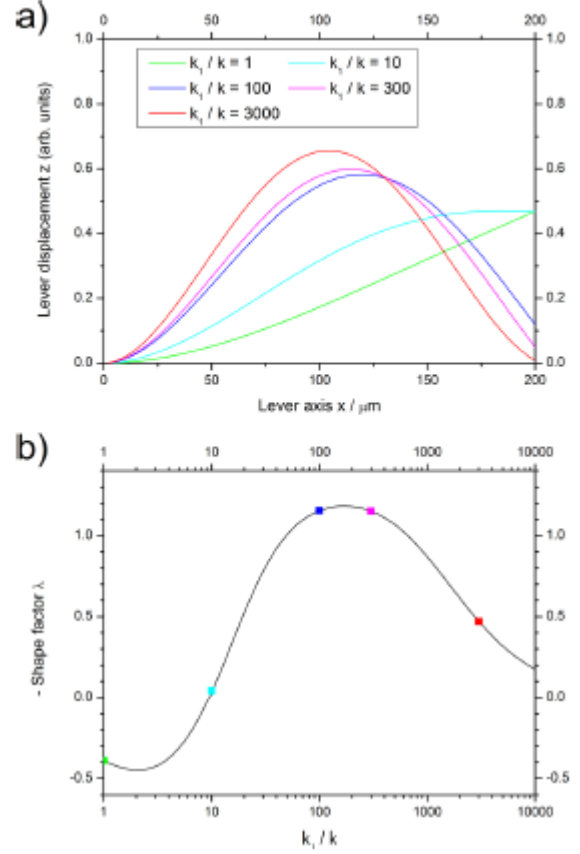


FIG. 4. (a) Lever shape and (b) negative shape factor  $\lambda = S_{dynamic}/S_{static}$  for five representative relative contact stiffness values. The colored points in (b) indicate the stiffness values for the representative curves in (a).

$$\langle P_{exc} \rangle(d_1) = \frac{1}{2} * \omega * |k_1 * d_1 * z(L)|. \quad (11)$$

The average dissipated power can be expressed in terms of the kinetic energy and the amplification factor

$$\langle P_{diss} \rangle = \frac{1}{2} * \frac{m * |A(m)|^2 * \omega^3}{Q}. \quad (12)$$

Here,  $m$  is the mass,  $A(m)$  is the amplitude of the motion of the mass, and  $Q$  is the amplification factor.

Since not all parts of the cantilever move with the same amplitude, we need to integrate over the lever, for now neglecting the tip mass

$$m * |A(m)|^2 = \frac{m_L}{L} \int_0^L |z(x)|^2 dx = m_L * \langle |z(x)|^2 \rangle. \quad (13)$$

Furthermore, we can express the amplification factor as the ratio between the amplitude of the lever slope at the resonance frequency and the drive amplitude calculated from the damped harmonic oscillator analysis

$$Q = \frac{s * |z'(L)|}{A_{drive}}. \quad (14)$$

This drive amplitude  $A_{drive}$  can be expressed by rearranging Eqs. (11)–(14)

$$\frac{A_{drive}(d_1)}{s} = \frac{k_1 * d_1}{m_L * \omega^2} * \frac{|z(L) * z'(L)|}{\langle |z(x)|^2 \rangle}. \quad (15)$$

Combining Eqs. (6), (7), (8), and (15) the shape factor can then be written as

$$\lambda = \frac{2 * L * \cos \zeta}{3} * \frac{k_1}{m_L * \omega^2} * \frac{|z(L) * z'(L)|}{\langle |z(x)|^2 \rangle}. \quad (16)$$

Here, the first fraction term is simply  $1/S_{static}$ , while the product of the second and third fraction term is given by  $S_{dynamic} = A_{drive}(d_1)/(s * d_1)$ . We can now estimate how the contact stiffness influences the measured signal around the maximum in the shape factor curve [blue and magenta curves in Fig. 4(a)]. The average quadratic lever displacement  $\langle |z(x)|^2 \rangle$  and the slope at the tip end  $z'(L)$  stay relatively constant, whereas the absolute displacement at the tip  $z(L)$  decreases due to the higher contact stiffness. On the other hand, the shape factor increases with  $k_1$ , and the two effects practically cancel each other out. This explains why the shape factor is practically independent of the contact stiffness around intermediate contact stiffness values, as shown in Fig. 5.

We can now discuss other excitation types. It is important to note that the resonance frequency and the lever shape are determined by the lever and contact mechanics and are virtually independent of the excitation type. The case of local electrostatic excitation is similar to vertical sample displacement, but here the excitation force is not proportional to the contact stiffness:

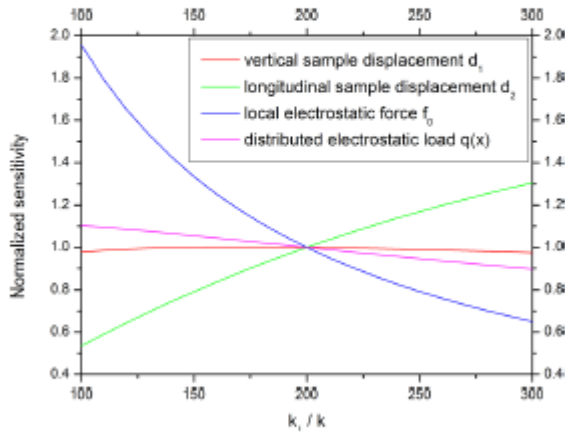


FIG. 5. Sensitivity normalized to the value at  $k_1/k = 200$  for the different excitation types as a function of relative contact stiffness for a simple case without contact angle and tip mass. Excitation types are vertical sample displacement  $d_1$ , longitudinal sample displacement  $d_2$ , local electrostatic force  $f_0$ , and distributed electrostatic load  $q(x)$ .

$$\frac{A_{drive}(f_0)}{s} = \frac{f_0}{m_L * \omega^2} * \frac{|z(L) * z'(L)|}{\langle |z(x)|^2 \rangle}. \quad (17)$$

On the other hand, the factor  $\frac{|z(L) * z'(L)|}{\langle |z(x)|^2 \rangle}$  decreases with increasing contact stiffness, implying that the signal decreases, as shown in Fig. 5. Note that here the excitation type is different from the static calibration, so that a shape factor cannot be defined.

For the case of longitudinal sample displacement, the direction of the excitation is different ( $H * z'(L)$ , not  $z(L)$ ) and we obtain

$$\frac{A_{drive}(d_2)}{s} = \frac{k_2 * d_2 * H}{m_L * \omega^2} * \frac{|z'(L)|^2}{\langle |z(x)|^2 \rangle}. \quad (18)$$

Since the factor  $\frac{|z'(L)|^2}{\langle |z(x)|^2 \rangle}$  is virtually independent of the contact stiffness, but the excitation power increases with the contact stiffness, we observe a strong increase of the amplitude with contact stiffness (Fig. 5).

In the case of non-local electrostatic excitation, the excitation force is distributed and we have to integrate along the cantilever long axis over the product of force and motion:

$$\frac{A_{drive}(q(x))}{s} = \frac{1}{m_L * \omega^2} * \frac{|z'(L)|}{\langle |z(x)|^2 \rangle} * \left| \int_0^L q(x) * z(x) dx \right|. \quad (19)$$

The bulk of the lever remains relatively free to move and the contact stiffness has only a small effect on the resulting amplitude, as also illustrated in Fig. 5.

We now analyze a more realistic system, where the above simplifications are not justified anymore. For strong amplification, the phase difference between force and motion at the resonance frequency is exactly  $90^\circ$ . This is not the case for strongly damped systems, thus reducing the signal strength. Similarly, for strong damping, the contact damping may not be negligible compared to the contact stiffness. In this case,  $k_1$  and  $k_2$  have to be replaced by  $k_1 + i\omega\gamma_1$  and  $k_2 + i\omega\gamma_2$ . Furthermore, the tip mass can be included by adjusting Eq. (13)

$$m * |A(m)|^2 = m_L * \langle |z(x)|^2 \rangle + m_T * |z(L)|^2 + m_T * \left| \left( \frac{H}{4} z'(L) \right)^2 \right|. \quad (20)$$

For the presented case of high contact stiffness, this makes only a small difference, since the tip remains relatively fixed. The contact angle, on the other hand, has a significant influence. In Fig. 6, we show the contact stiffness dependence for the case with a tilted lever. As can be seen from Eq. (10), the excitation power is proportional to the motion in the direction of the force. Consequently, the sensitivity towards the different excitation types depend on the lever shape in different ways, as can be seen from Eqs. (15)–(19). With the introduction of a lever tilt, the tip/surface contact angle and thus



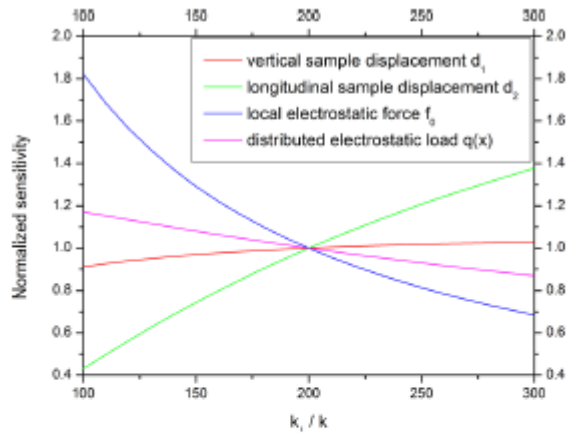


FIG. 6. Sensitivity normalized to the value at  $k_t/k = 200$  for the different excitation types as a function of relative contact stiffness. Excitation types are vertical sample displacement  $d_1$ , longitudinal sample displacement  $d_2$ , local electrostatic force  $f_0$ , and distributed electrostatic load  $q(x)$ . The contact angle was set to  $0.2$  ( $\sim 11.5^\circ$ ) and the tip mass to 10% of the lever mass. Slopes are slightly different compared to Fig. 5, due to the mixing of vertical and longitudinal contact properties.

the direction of the force changes. In turn, the dependence of the sensitivities on the lever shape and thus on the contact stiffness also changes. This is especially true for the forces acting on the tip through vertical displacement, longitudinal displacement, and local electrostatic force. The distributed electrostatic load is less affected, since the direction of the force does not change. However, the distribution of the load along the lever is non-uniform for a tilted lever. In addition, the lever shape also changes slightly in all cases, as the springs representing the contact stiffnesses also rotate.

### Crosstalk

The dependence of the measured amplitude on contact stiffness and contact angle can lead to crosstalk. The most important case is when the contact stiffness is non-uniform across the sample surface, leading to a non-uniform sensitivity (stiffness crosstalk). The influence can be estimated from the resonance frequency, which also changes with contact stiffness. With the known contact resonance frequency, it is even possible to calculate the sensitivity for each pixel individually as long as the excitation type is known. Generally, it is a good idea to measure close to the maximum in the shape factor curve shown in Fig. 4, because here the stiffness crosstalk is smallest and the signal is highest.

Another source of crosstalk can be a non-uniform sample tilt, which is the case for rough samples. Since the sensitivity changes with contact angle, this should lead to different amplitudes measured at the ascending and descending side of protrusions on the surface (angle crosstalk). However, this effect was rarely observed on our samples. A more common effect of a rough topography is caused by asymmetric tips. Depending on the local sample angle, different parts of the tip are in direct contact with the sample, which influences electrical and mechanical contact. Again,

the presence of this crosstalk can be checked by comparing the topography with the observed amplitude.

Another conceivable crosstalk effect is caused by variations in the absolute sample height. At lower lying areas of the sample, the lever is closer to the sample, leading to a stronger non-local electrostatic force. Also the local capacitance gradient of the tip is higher, if the tip is in a valley. Due to these effects, lower lying positions on the surface may show higher amplitudes.

### Distinguishing different excitation types

As discussed in the Crosstalk section, a non-uniform contact stiffness on the sample surface influences both the contact resonance frequency and the measured amplitude, leading to a correlation between these quantities. Since the sensitivities of the different excitation types show a different dependence on the contact stiffness, the observed correlations between resonance frequency and measured amplitude are also different, and we can use this correlation to distinguish between different excitation types. Similar correlations were found in recent experiments on a solid ion conductor and on a mixed ion-electron conductor and were used to draw conclusions on the dominating excitation type.<sup>51</sup> Here, we performed measurements on a ferroelectric periodically poled lithium niobate (PPLN) sample and a soda-lime float glass, which is a solid ion conductor. In Fig. 7, we show experimental results for the correlation between the measured amplitudes and the measured resonance frequencies, together with correlations obtained from our model for different excitation types. The frequency has been normalized to its mean value. The amplitude has been normalized to the amplitude at the mean frequency. Note that these normalized slopes are independent of the absolute amplitudes and are only used for the distinction between the different excitation types. Once the excitation type is known from this analysis, the absolute excitation strength can be obtained by calculating the sensitivity towards that excitation type under the experimental parameters.

PPLN exhibits two different domains with opposite direction of the ferroelectric poling. In the absence of electrostatic forces, these domains should show the same amplitude, but a phase difference of  $180^\circ$ . In the presence of electrostatic forces, on the other hand, the amplitudes are not identical, and the phase difference might also differ from  $180^\circ$ .<sup>6,23,31</sup> Since the electrostatic forces depend on the applied DC potential, the DC potential was adjusted until both types of domain showed the same amplitude, so only vertical sample displacement should be present. Under this condition, we can now compare the experimental correlation with simulated ones and find that it is indeed best described by vertical sample displacement [Fig. 7(a)]. Note that in this case, the longitudinal sample displacement is zero for a normalized frequency of about 1.02. Because of the contact angle, the longitudinal sample motion excites the tip both parallel to and perpendicular to the lever axis, and at this frequency, these two contributions cancel each other out.

The soda-lime float glass is a pure  $\text{Na}^+$  ion conductor. Consequently, ion concentration variations in the bulk are

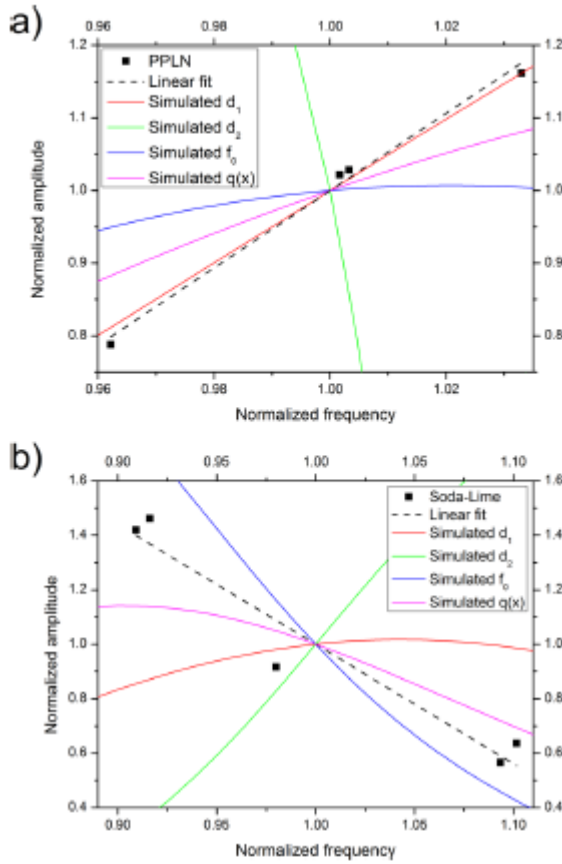


FIG. 7. Experimental and simulated correlations between resonance frequency and measured amplitude for periodically poled lithium niobate (a) and for soda-lime float glass (b). Simulated excitation types are vertical sample displacement  $d_1$ , longitudinal sample displacement  $d_2$ , local electrostatic force  $f_0$ , and distributed electrostatic load  $q(x)$ .

not feasible, since this would lead to a violation of the charge neutrality. Consequently, Vegard strains should be negligible. However, electrostatic forces are expected to contribute to the ESM signal. In order to achieve a good signal to noise ratio, we applied a DC voltage of 2 V in addition to the AC voltage. The observed correlation is indeed best described by electrostatic forces [see Fig. 7(b)]. Thus, the correlation analysis is a valuable tool for obtaining information on the dominating type of cantilever excitation.

#### Measurements using higher cantilever bending modes

Above we discussed exclusively measurements in the first eigenmode of the cantilever bending oscillation, but measurements can also be performed in higher eigenmodes. Also in higher eigenmodes, the lever shape is mainly determined by the ratio of the contact stiffness and the lever stiffness. However, in higher eigenmodes, the effective lever stiffness is much higher than in the first eigenmode.<sup>7,52,53</sup> As shown in Fig. 8, this leads to a shift of the shape factor curve on the  $k_1/k$  scale. This effect can be used to carry out

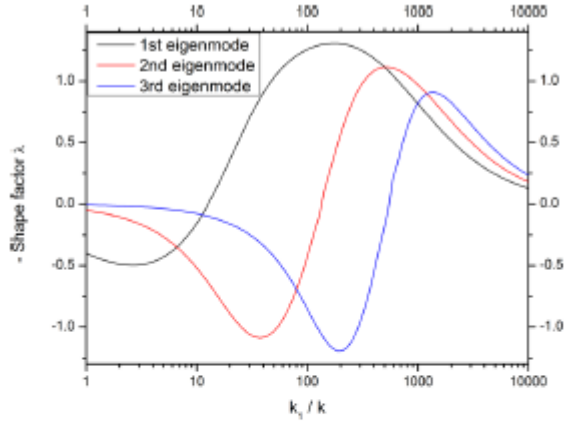


FIG. 8. Negative shape factors in higher modes, calculated for the lever used in the experiments. Experimental stiffness ratios were in the range of 10–100, with higher modes showing a lower contact stiffness.

measurements close to a maximum of the shape factor, where stiffness crosstalk is minimized and the measured signal is strongest.

Experimentally, we carried out measurements in the first three eigenmodes on PPLN and on soda-lime float glass. First, we compare the results obtained in the different eigenmodes by analyzing the correlation between the amplitudes and the contact resonance frequencies (see Fig. 9).

In the case of PPLN, the experimentally observed correlations agree best with the simulation result for vertical displacement [Figs. 7(a), 9(a), and 9(b)], as is expected for a piezoelectric material. We note that it is important to analyze this correlation in *all* eigenmodes, as small discrepancies between experiment and simulation are observable. For instance, when only analyzing the second eigenmode, the correlation might be misinterpreted as a non-local electrostatic excitation.

In the case of soda-lime float glass, the experimentally observed correlations are in best agreement with the simulation results for electrostatic excitation [Figs. 7(b), 9(c), and 9(d)], as is expected for this ion conducting material. Notably, in the higher modes [Figs. 9(c) and 9(d)] the local electrostatic excitation seems to dominate.

Next, we analyze the relative amplitudes in different modes for both the experimental results and the simulations (see Fig. 10). The relative amplitude is obtained by normalizing the amplitude by the highest amplitude, which is observed in either mode 1 or mode 2. The excitation force was kept constant in both experiment and simulations, so the normalized amplitude is determined by the relative sensitivities in the different modes.

The relative amplitudes measured on PPLN are best described by the simulation for vertical sample displacement and for local electrostatic interaction [Fig. 10(a)]. So in order to identify the dominating excitation type, the correlation analysis performed in Figs. 7 and 9 gives additional important information. Figure 10(b) shows the results for the soda-lime float glass. At first glance, the experimental results seem to agree best with vertical or longitudinal sample motion. Keep in



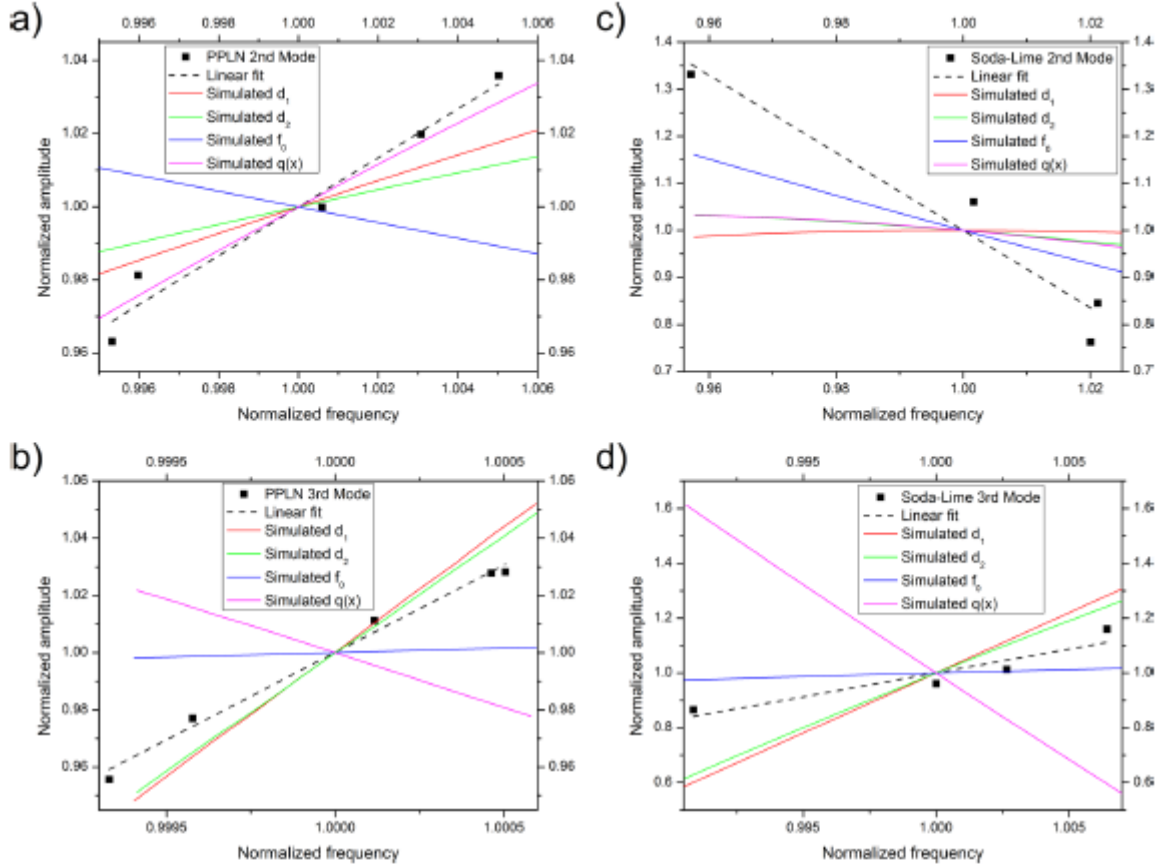


FIG. 9. Experimental and simulated correlations between measured amplitude and measured resonance frequency on periodically poled lithium niobate [2nd mode (a) and 3rd mode (b)] and soda-lime float glass [2nd mode (c) and 3rd mode (d)]. The frequency has been normalized to its mean value. The amplitude has been normalized to the amplitude at the mean frequency.

mind, however, that we expect a combination of local and non-local electrostatic excitation. Fortunately, we can estimate the absolute contribution of the non-local electrostatic excitation from the lever dimensions. We can then subtract that value from the experimental amplitude and normalize the difference [grey curve in Fig. 10(b)]. This remaining signal agrees excellently with the simulated values for the local electrostatics.

In addition, we find that the second eigenmode is particularly advantageous for imaging. The measured amplitude is relatively high, the stiffness crosstalk is expected to be small, and the non-local electrostatic interactions are strongly reduced. As seen from Fig. 8, the highest sensitivity and the smallest stiffness crosstalk in the first and second eigenmode are expected for stiffness ratios in the range of 10–100, which matches well with the experimental stiffness ratios. In contrast, in the third eigenmode, there is no local maximum of the shape factor curve at stiffness ratios between 10 and 100.

The origin of the drastically reduced influence of non-local electrostatics on the ESM signal is related to the node in the lever shape, as shown in Fig. 11 for a stiffness ratio of about 40. As can be seen from Eq. (19), the excitation power has to be integrated over the entire lever. Since the

displacement  $z(x)$  changes sign, while the electrostatic load  $q(x)$  does not, the two parts of the lever counteract each other, leading to a very small sensitivity towards non-local electrostatic excitation. In simple terms, a part of the lever oscillates in phase with the electrostatic load, while the other part oscillates with a phase shift of  $180^\circ$  with respect to the electrostatic load. Thus, the oscillation leads only to small changes of the electrostatic energy. This strongly reduced sensitivity towards the non-local electrostatic excitation explains why the amplitude-frequency correlation on soda-lime float glass is dominated by the local electrostatic excitation in higher modes [Figs. 9(c) and 9(d)].

### Optimal imaging conditions

Based on the above discussion, we now summarize general guidelines for quantitative imaging in ESM and PFM.

- (i) Measuring in the second contact resonance eigenmode strongly decreases signal contributions from non-local electrostatic interactions between the sample and the lever.

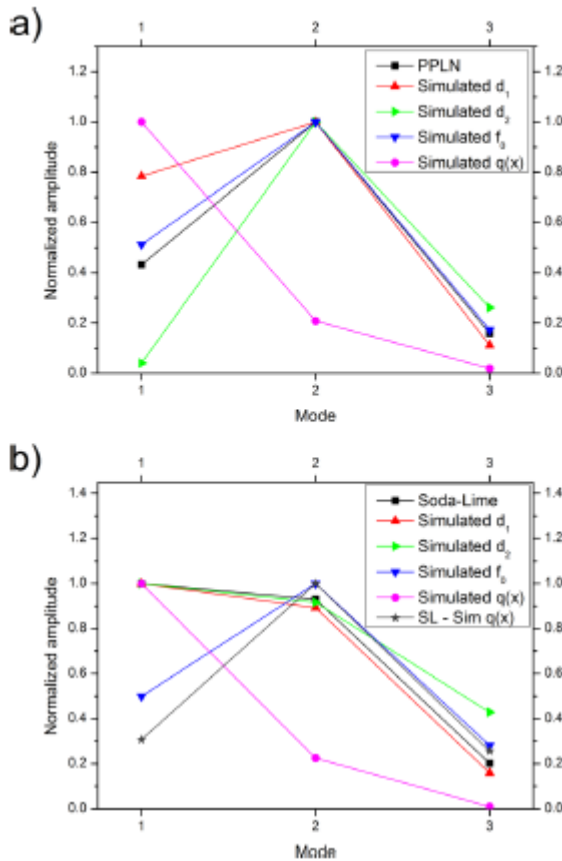


FIG. 10. Experimental and simulated amplitudes for the different modes on periodically poled lithium niobate (a) and soda-lime float glass (b). All amplitudes in (a) and (b) were normalized to the highest amplitude, observed in either mode 1 or mode 2. In (b), we also subtracted the expected absolute amplitude caused by non-local electrostatics from the absolute experimental values and afterwards normalized the difference (grey curve).

- (ii) The lever stiffness should be chosen in a way that the stiffness ratio is close to a local maximum of the absolute shape factor, as shown in Fig. 8. This gives both a high sensitivity and a strongly reduced stiffness crosstalk. Keep in mind that the effective lever stiffness increases with the square of the contact resonance frequency. Usually softer levers are preferable for imaging at a local maximum in the shape factor curve and for having access to the second eigenmode.
- (iii) Simulation parameters can be obtained from the experiment and can be used to calculate shape factors. These can then be used to correct measured signals. If stiffness crosstalk is present, it might be necessary to determine a frequency-dependent shape factor and correct each amplitude by means of this shape factor.
- (iv) Be aware of crosstalk. Strong correlations between resonance frequency and measured amplitude indicate stiffness crosstalk, which can be helpful to distinguish between different excitation types.

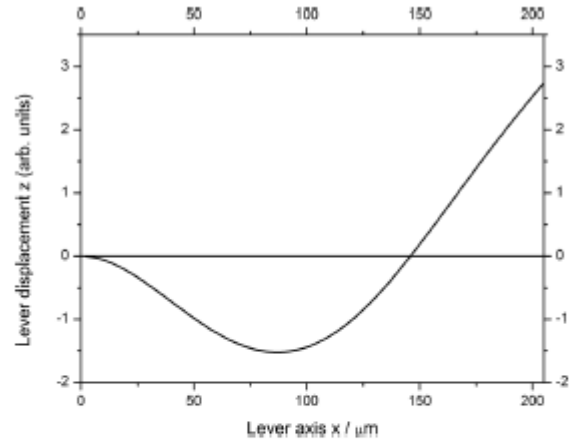


FIG. 11. Lever shape in the second contact resonance mode for a stiffness ratio of about 40.

## CONCLUSIONS

Contact resonance AFM techniques are powerful tools to probe electromechanical properties on the nanoscale. However, the quantification of the measured sample displacement is by no means trivial. In general, the dynamic sensitivity is different from the static sensitivity, and moreover, the dynamic sensitivity depends on the boundary conditions, most notably on the contact stiffness. In order to quantify the sample displacement, it is therefore necessary to model the cantilever motion in detail.

We used a recently introduced model for the cantilever motion, which combines detailed mechanical properties with four different modes of excitation: (i) vertical sample motion; (ii) longitudinal sample motion; (iii) local electrostatic forces; and (iv) non-local electrostatic forces. Most parameters needed to calculate the cantilever motion are generally known. We showed that the lever mass and effective tip mass can then be calculated using the first two free resonance frequencies. In the next step, the contact stiffness can be calculated from the contact resonance frequency.

The contact stiffness is crucial because it determines the lever shape and therefore the sensitivity. In the framework of our model, we showed how the cantilever shape determines the sensitivity and how this dependence differs for the different excitation types. This leads to different correlations between resonance frequency and measured amplitude for the different excitation types. Thus, the comparison between experimentally observed and simulated amplitude-frequency correlations gives important information about the dominating excitation type. We also analyzed the cantilever motion in higher bending eigenmodes and found that the sensitivity towards the non-local electrostatic force acting on the lever is strongly reduced in the second and third eigenmode. This can be explained by the node in the lever shape, which means that during the oscillation, the electrostatic energy increases on one side of the node but decreases on the other side.

Overall we showed that experimental results can be well described by our model of the cantilever motion, and we demonstrated how this model can be used to calibrate the

sensitivity, to obtain information about the dominating excitation type, and to optimize imaging conditions.

## ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the financial support within the LOEWE program of excellence the Federal State of Hessen (project initiative STORE-E).

- <sup>1</sup>N. Balke, S. Jesse, A. N. Morozovska, E. Eliseev, D. W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R. E. Garcia, N. Dudney, and S. V. Kalinin, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 749 (2010).
- <sup>2</sup>P. Güthner and K. Dransfeld, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1137 (1992).
- <sup>3</sup>U. Rahe and W. Arnold, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1493 (1994).
- <sup>4</sup>K. Yamanaka, H. Ogiso, and O. Kolosov, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 178 (1994).
- <sup>5</sup>A. Eshghinejad, E. Nasr Esfahani, P. Wang, S. Xie, T. C. Geary, S. B. Adler, and J. Li, *J. Appl. Phys.* **119**, 205110 (2016).
- <sup>6</sup>N. Balke, S. Jesse, P. Yu, C. Ben, S. V. Kalinin, and A. Tselev, *Nanotechnology* **27**, 425707 (2016).
- <sup>7</sup>K. Seal, S. Jesse, B. J. Rodriguez, A. P. Baddorf, and S. V. Kalinin, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 232904 (2007).
- <sup>8</sup>S. Jesse, S. Guo, A. Kumar, B. J. Rodriguez, R. Proksch, and S. V. Kalinin, *Nanotechnology* **21**, 405703 (2010).
- <sup>9</sup>K. Pan, Y. M. Liu, J. L. Peng, and Y. Y. Liu, *EPL* **104**, 67001 (2013).
- <sup>10</sup>S. Lepadatu, M. Stewart, and M. G. Cain, *J. Appl. Phys.* **116**, 66806 (2014).
- <sup>11</sup>R. Proksch, *J. Appl. Phys.* **118**, 72011 (2015).
- <sup>12</sup>N. Balke, I. Bokin, S. V. Kalinin, and A. L. Kholkin, *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1629 (2009).
- <sup>13</sup>A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, N. Balke, and S. V. Kalinin, *J. Appl. Phys.* **108**, 53712 (2010).
- <sup>14</sup>A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, G. S. Svehnikov, and S. V. Kalinin, *Phys. Rev. B* **84**, 045402 (2011).
- <sup>15</sup>A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, A. K. Tagantsev, S. L. Bravina, L.-Q. Chen, and S. V. Kalinin, *Phys. Rev. B* **83**, 195313 (2011).
- <sup>16</sup>A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, and S. V. Kalinin, *J. Appl. Phys.* **111**, 14114 (2012).
- <sup>17</sup>S. V. Kalinin and A. N. Morozovska, *J. Electroceram.* **32**, 51 (2014).
- <sup>18</sup>A. Tselev, A. N. Morozovska, A. Udod, E. A. Eliseev, and S. V. Kalinin, *Nanotechnol.* **25**, 445701 (2014).
- <sup>19</sup>O. V. Varennyk, M. V. Silibin, D. A. Kiselev, E. A. Eliseev, S. V. Kalinin, and A. N. Morozovska, *J. Appl. Phys.* **118**, 72015 (2015).
- <sup>20</sup>P. Yu, S. Hu, and S. Shen, *J. Appl. Phys.* **120**, 65102 (2016).
- <sup>21</sup>A. Gruverman, *J. Vac. Sci. Technol., B* **14**, 602 (1996).
- <sup>22</sup>T. Jungk, A. Hoffmann, and E. Soergel, *Appl. Phys. A* **86**, 353 (2007).
- <sup>23</sup>S. Hong, J. Woo, H. Shin, J. U. Jeon, Y. E. Pak, E. L. Colla, N. Setter, E. Kim, and K. No, *J. Appl. Phys.* **89**, 1377 (2001).
- <sup>24</sup>B. D. Huey, C. Ramanujan, M. Bobji, J. Blendell, G. White, R. Szozykiewicz, and A. Kulik, *J. Electroceram.* **13**, 287 (2004).
- <sup>25</sup>S. Jesse, A. P. Baddorf, and S. V. Kalinin, *Nanotechnology* **17**, 1615 (2006).
- <sup>26</sup>E. Soergel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 464003 (2011).
- <sup>27</sup>A. Lahuda and R. Proksch, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 253103 (2015).
- <sup>28</sup>J. A. Christman, R. R. Woolcott, A. I. Kingon, and R. J. Nemanich, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3851 (1998).
- <sup>29</sup>S. Hong, H. Shin, J. Woo, and K. No, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1453 (2002).
- <sup>30</sup>M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921 (1991).
- <sup>31</sup>W. Wang, Y. Geng, and W. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 72905 (2014).
- <sup>32</sup>Q. N. Chen, Y. Ou, F. Ma, and J. Li, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 242907 (2014).
- <sup>33</sup>S. M. Yang, M. Baris Okatan, M. Parans Paranthaman, S. Jesse, T. W. Noh, and S. V. Kalinin, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 193106 (2014).
- <sup>34</sup>S. Jesse, A. P. Baddorf, and S. V. Kalinin, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 62908 (2006).
- <sup>35</sup>N. Balke, P. Maksymovych, S. Jesse, I. I. Kravchenko, Q. Li, and S. V. Kalinin, *ACS Nano* **8**, 10229 (2014).
- <sup>36</sup>N. Balke, P. Maksymovych, S. Jesse, A. Herklotz, A. Tselev, C.-B. Eom, I. I. Kravchenko, P. Yu, and S. V. Kalinin, *ACS Nano* **9**, 6484 (2015).
- <sup>37</sup>N. Balke, S. Jesse, Q. Li, P. Maksymovych, M. Baris Okatan, E. Streklov, A. Tselev, and S. V. Kalinin, *J. Appl. Phys.* **118**, 72013 (2015).
- <sup>38</sup>S. Bradler, S. R. Kachel, A. Schirmeisen, and B. Rölting, *J. Appl. Phys.* **120**, 165107 (2016).
- <sup>39</sup>S. Jesse, S. V. Kalinin, R. Proksch, A. P. Baddorf, and B. J. Rodriguez, *Nanotechnology* **18**, 435503 (2007).
- <sup>40</sup>S. Jesse and S. V. Kalinin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 464006 (2011).
- <sup>41</sup>B. J. Rodriguez, C. Callahan, S. V. Kalinin, and R. Proksch, *Nanotechnology* **18**, 475504 (2007).
- <sup>42</sup>A. Gannepalli, D. G. Yablon, A. H. Tsou, and R. Proksch, *Nanotechnology* **22**, 355705 (2011).
- <sup>43</sup>U. Rahe, K. Janser, and W. Arnold, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 3281 (1996).
- <sup>44</sup>D. Kiracofe and A. Raman, *J. Appl. Phys.* **107**, 33506 (2010).
- <sup>45</sup>R. Wagner, J. P. Killgore, R. C. Tung, A. Raman, and D. C. Hurley, *Nanotechnology* **26**, 45701 (2015).
- <sup>46</sup>U. Rahe, J. Turner, and W. Arnold, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **66**, S277–S282 (1998).
- <sup>47</sup>J. E. Sader, J. W. M. Chon, and P. Mulvaney, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3967 (1999).
- <sup>48</sup>N. A. Burnham, X. Chen, C. S. Hodges, G. A. Matei, and E. J. Thoreson, *Nanotechnology* **14**(1), 1–6 (2003).
- <sup>49</sup>K. L. Johnson and J. A. Greenwood, *J. Colloid Interface Sci.* **192**, 326 (1997).
- <sup>50</sup>J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, and V. B. Elings, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2613 (1998).
- <sup>51</sup>V. Lushita, S. Bradler, B. Rölting, and A. Schirmeisen, *J. Appl. Phys.* **121**, 224302 (2017).
- <sup>52</sup>R. Garcia and E. T. Herruzo, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 217 (2012).
- <sup>53</sup>J. R. Lozano, D. Kiracofe, J. Mekher, R. Garcia, and A. Raman, *Nanotechnology* **21**, 465502 (2010).



# Veröffentlichung 4: Stephan Bradler, André Schirmeisen, Bernhard Roling, Journal of Applied Physics 2018, 123, 035106.

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 123, 035106 (2018)



## Piezoresponse force and electrochemical strain microscopy in dual AC resonance tracking mode: Analysis of tracking errors

Stephan Bradler,<sup>1,a)</sup> André Schirmeisen,<sup>2</sup> and Bernhard Roling<sup>1</sup><sup>1</sup>Department of Chemistry, University of Marburg, Hans-Meerwein-Strasse 4, 35032 Marburg, Germany<sup>2</sup>Institute of Applied Physics, University of Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

(Received 13 September 2017; accepted 26 December 2017; published online 18 January 2018)

Contact-resonance atomic force microscopy allows the quantitative mapping of local viscoelastic and electromechanical properties. Excitation and amplification are generally described by the damped harmonic oscillator (DHO) model. The dual AC resonance tracking technique measures the amplitude and phase at two probing frequencies close to the resonance frequency and calculates the parameters of the DHO model from the amplitudes and phases. However, real systems show contact-resonance curves with slight deviations from the DHO model. In this work, we analyze how these deviations influence the obtained DHO parameters. We show that for a piezoelectric sample and for a mixed ion-electron conducting sample, the drive amplitude increases with increasing tracking error, while the opposite is observed for the amplification factor. Thus, in electrochemical strain microscopy experiments, the influence of the tracking error on the DHO parameters can be analyzed by calculating a tracking error image and studying correlations with the DHO parameter images. Published by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.5004472>

### INTRODUCTION

Contact-resonance atomic force microscopy (CR-AFM) is a powerful tool for measuring local viscoelastic properties (e.g., by atomic force acoustic microscopy) as well as local electromechanical excitation (e.g., by piezoresponse force microscopy, PFM, and by electrochemical strain microscopy, ESM).<sup>1–3</sup> Measuring at the contact resonance frequency has the advantages of offering a good signal-to-noise ratio as well as giving quantitative information about both the excitation strength and the mechanical amplification.<sup>4</sup> Based on the spring-dashpot model for contact mechanics, the contact resonance peaks are generally described by the damped harmonic oscillator (DHO) model. The amplitude  $A$  and the phase  $\varphi$  as a function of frequency  $f$  are given by the following equations and depend on the four DHO parameters: drive amplitude  $A_{dr}$ , drive phase  $\varphi_{dr}$ , amplification factor  $Q$ , and resonance frequency  $f_{res}$ :

$$A(f) = \frac{A_{dr} * f_{res}^2}{\sqrt{(f_{res}^2 - f^2)^2 + (f_{res} * f / Q)^2}}, \quad (1)$$

$$\varphi(f) = \tan^{-1} \left( \frac{f_{res} * f}{Q * (f_{res}^2 - f^2)} \right) + \varphi_{dr}. \quad (2)$$

While  $A_{dr}$  and  $\varphi_{dr}$  characterize the excitation of the cantilever motion, for example by a sample displacement, the parameters  $Q$  and  $f_{res}$  characterize the resonance amplification. In order to determine the four DHO parameters in PFM/ESM experiments, two major techniques have been developed: Band excitation (BE) and dual AC resonance tracking (DART).<sup>4–8</sup> In BE measurements, the entire resonance peak is recorded and then fitted with Eqs. (1) and (2).<sup>4,5</sup> In DART measurements,

the amplitude  $A$  and the phase  $\varphi$  are measured at two frequencies close to the resonance frequency.<sup>6,7</sup> From the obtained four quantities, the four DHO parameters can be calculated.<sup>7</sup> In addition, the difference in the measured amplitudes is used as a feedback signal for tracking the resonance peak. However, the DHO model is a simplified description of the cantilever-sample system and does not include detailed cantilever dynamics. In this work, we show how deviations from the DHO model in practical measurements influence the DHO parameters determined with the DART technique. To this end, we combine detailed simulations of the cantilever dynamics with experimental DART measurements.

### EXPERIMENTAL

#### DART measurements

All measurements were performed in DART-PFM mode on a Cypher AFM equipped with an environmental scanner (Asylum Research). The tip was a conductive diamond tip AD-E-2.8 by Adama Innovations. Samples were commercially available piezoelectric LiNbO<sub>3</sub> (Asylum Research) and a thin-film LiCoO<sub>2</sub> sample (mixed ionic-electronic conductor) prepared according to Ref. 9. Prior to the measurements, the periodically poled lithium niobate was cleaned with ethanol and deionized water and then cleaned in air plasma at 75 W for 5 min using a Zepto plasma cleaner (diener electronic). Measurements were performed in DART mode, using a scan size of  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  with  $256 \times 256$  pixel and a scan speed of  $7.5 \mu\text{m/s}$ .

#### Simulations

Simulations of the dynamic cantilever motion were carried out according to Refs. 10 and 11, using a self-written script in C++. The parameters used for the simulations are

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed: Stephan.Bradler@chemie.uni-marburg.de

TABLE I. Parameters used for the simulations.

Parameter (unit)	Figures 1, 3 and 4	Figures 5 and 6
Lever stiffness (N/m)	1.79	1
Lever length ( $\mu\text{m}$ )	205	200
Tip height ( $\mu\text{m}$ )	15	10
Lever angle	0.192 ( $11^\circ$ )	0.2
Sample angle	0	0
Tip mass (ng)	5.83306	5
Lever mass (ng)	28.976	50
Vertical contact stiffness (N/m)	544.12 (1 and 3)	100
Longitudinal contact stiffness (N/m)	292.906 (4)	
Longitudinal contact stiffness (N/m)	462.502 (1 and 3)	85
Vertical damping coefficient ( $\mu\text{Ns/m}$ )	14.6372 (1 and 3)	Damping parameters were adjusted to match a specified amplification factor (1000 for Fig. 6)
Longitudinal damping coefficient ( $\mu\text{Ns/m}$ )	10.904 (4)	
Longitudinal damping coefficient ( $\mu\text{Ns/m}$ )	12.4417 (1 and 3)	
Air damping coefficient (1/s)	9.26838 (4)	
	2421.18	

summarized in Table I. Figures 1, 3, and 4 refer to the DART-PFM measurements on  $\text{LiNbO}_3$ , and the parameters for these simulations were determined according to Ref. 11. The contact properties were slightly different for the resonance curve (Figs. 1 and 3) and for the scans (Fig. 4). In these simulations, vertical sample displacement was considered as the only excitation type. In order to systematically analyze the influence of different system parameters on the tracking error sensitivity (Figs. 5 and 6), a generic lever with typical parameters was chosen. For this analysis, different excitation types were considered, namely, vertical sample displacement, longitudinal sample displacement, local electrostatic force, and distributed electrostatic load.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Resonance peak shape

In Fig. 1, we compare an experimental contact resonance curve obtained for  $\text{LiNbO}_3$  with a DHO model fit

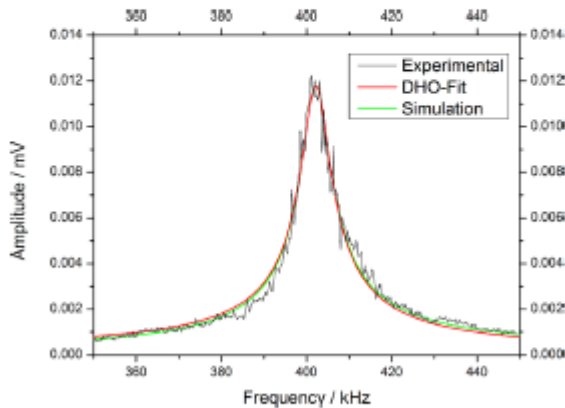


FIG. 1. Comparison of an experimental resonance peak measured on  $\text{LiNbO}_3$  with a DHO fit and a simulated peak for a dynamic beam according to Ref. 10. The parameters for the simulation were chosen to reproduce the experimental conditions as demonstrated in Ref. 11.

[Eq. (1)]. Close to the resonance peak, the experimental curve is well fitted by the DHO model. However, there are discrepancies at the fringes of the resonance peak. These discrepancies are small, but reproducible. Therefore, we simulated a contact resonance peak by means of a more complex model for the cantilever motion, which solves the dynamic beam equation and thus includes changes in the lever shape.<sup>10</sup> The parameters for this simulation were chosen such that the experimental conditions as well as the DHO parameters from the fit in Fig. 1 are reproduced; for details see Ref. 11. This simulated resonance peak describes the experimental peak better than the DHO fit. After lightly smoothing the experimental data, we find that the residual sum of squares between experiment and our simulation is 34% smaller than the one between experiment and the DHO fit.

It is important to note that while our model is much more detailed than the DHO model, it is still a model and thus a simplification of reality. One assumption made is that many parameters, such as contact stiffness and damping coefficients, are independent of frequency and amplitude. Additionally, the tip is treated as a point mass, whereas a real tip is an extended body, which influences the lever stiffness at the area where the tip is attached. These complications may be responsible for the remaining difference between the experiment and our model.

Below, we show that the small deviations between experiment and the DHO fit lead to errors in the calculated DHO parameters. Our model does not describe the experimental data perfectly, but it is a significant improvement. Furthermore, it predicts tracking error artifacts, which are observed in practical measurements.

### Influence of frequency width and tracking error on DART analysis of simulated contact resonance curves

For a resonance peak perfectly described by the DHO model, the calculated DHO parameters are independent of the probing frequencies  $f_1$  and  $f_2$ . Since the peak shape for both the experiment and a more detailed simulation deviate from this ideal case, the probing frequencies influence the calculated DHO parameters. In order to analyze this, we first define the frequency width  $\Delta f$  and the tracking error  $TE$ , as shown in Fig. 2. The frequency width  $\Delta f$  is the difference between the two probing frequencies, while the tracking error  $TE$  is the difference between the average excitation frequency  $\bar{f}_{Exc}$  and the resonance frequency,

$$\Delta f = f_2 - f_1, \quad (3)$$

$$TE = \bar{f}_{Exc} - f_{Res} = \frac{f_1 + f_2}{2} - f_{Res}. \quad (4)$$

We now use the simulated resonance curve from Fig. 1 as a good approximation of an experimental resonance curve and vary frequency width and tracking error, as shown in Fig. 3. We use the DHO parameters calculated for a tracking error of zero and a frequency width of  $\Delta f = f_{Res}/(\sqrt{2}Q)$  as reference values. We first normalize each DHO parameter, except for the drive phase, by its reference value, see Eq. (5). The

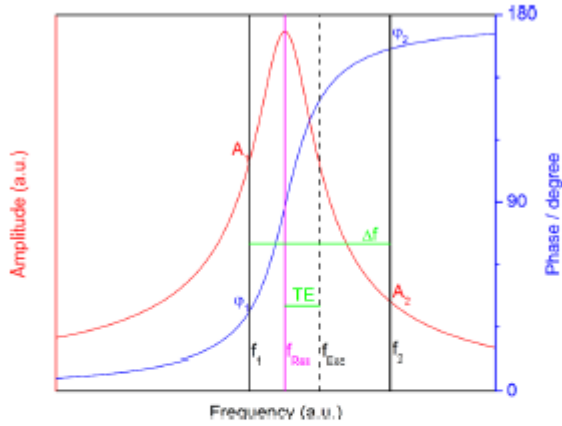


FIG. 2. Illustration of relevant parameters in the DART technique, including frequency width  $\Delta f$ , average excitation frequency  $f_{exc}$ , and tracking error  $TE$ .

error of these normalized DHO parameters is then given by the deviation from their ideal value of unity, see Eq. (6). The error for the drive phase cannot be suitably normalized and is instead given as an absolute value; see Eq. (7)

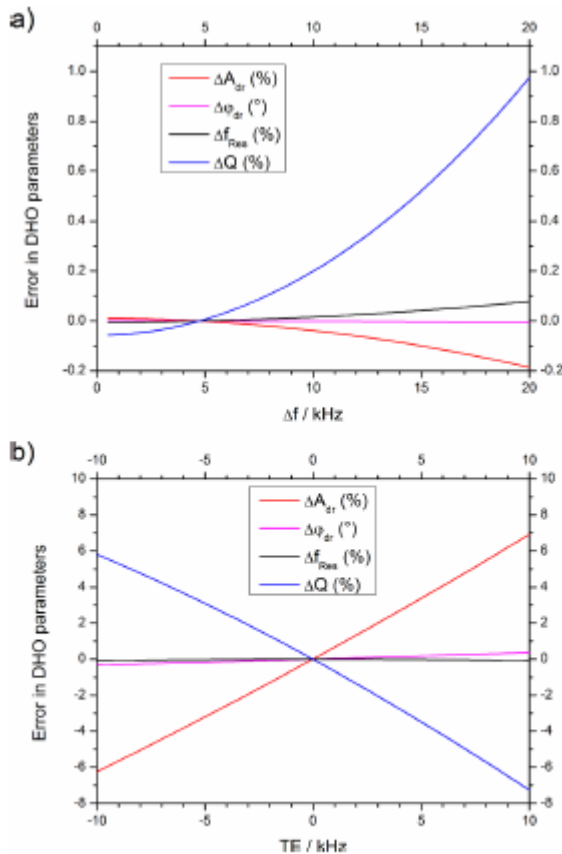


FIG. 3. Influence of frequency width  $\Delta f$  (a) and of tracking error  $TE$  (b) on the error in the four DHO parameters.

$$A_{dr}^{norm} = \frac{A_{dr}(\Delta f, TE)}{A_{dr}(\Delta f = f_{res}/(\sqrt{2}Q), TE = 0)}$$

$$f_{res}^{norm} = \frac{f_{res}(\Delta f, TE)}{f_{res}(\Delta f = f_{res}/(\sqrt{2}Q), TE = 0)}, \quad (5)$$

$$Q^{norm} = \frac{Q(\Delta f, TE)}{Q(\Delta f = f_{res}/(\sqrt{2}Q), TE = 0)}$$

$$\Delta A_{dr} = A_{dr}^{norm} - 1$$

$$\Delta f_{res} = f_{res}^{norm} - 1, \quad (6)$$

$$\Delta Q = Q^{norm} - 1$$

$$\Delta \varphi_{dr} = \varphi_{dr}(\Delta f, TE) - \varphi_{dr}(\Delta f = f_{res}/(\sqrt{2}Q), TE = 0). \quad (7)$$

As can be seen from Fig. 3(a), the frequency width has only a small influence on the calculated DHO parameters. A non-zero tracking error, on the other hand, leads to significant errors in the calculated drive amplitude and amplification factor, while hardly changing the resonance frequency and drive phase [Fig. 3(b)]. This allows us to determine the actual resonance frequency using standard DART analysis,<sup>7</sup> even in the presence of tracking errors. We also find that the slopes of the errors in drive amplitude and amplification factor versus tracking error show the same absolute value, but opposite sign. This was the case for all simulations. A more detailed analysis of the cantilever dynamics around the resonance frequency might reveal a physical origin of this strong anti-correlation, but this is beyond the scope of this paper. For the further discussion, we also normalize the tracking error by the resonance frequency, giving the normalized tracking error  $TE^{norm}$ . The slope of the normalized drive amplitude versus the normalized tracking error is then called the tracking error sensitivity of the drive amplitude  $TES_{A_{dr}}$ , see Eqs. (8) and (9). The tracking-error signal (TES) of the amplification factor  $TES_Q$  is defined accordingly,

$$TE^{norm} = \frac{TE}{f_{res}}, \quad (8)$$

$$TES_{A_{dr}} = \frac{d A_{dr}^{norm}}{d TE^{norm}}$$

$$TES_Q = \frac{d Q^{norm}}{d TE^{norm}}. \quad (9)$$

#### Influence of tracking error on DART analysis of experimental contact resonance curves

In the following, we compare the results obtained from the DART analysis of the simulated resonance curves to experimental results. To this end, we performed DART-PFM measurements on a piezoelectric  $\text{LiNbO}_3$  sample. Since the excitation frequencies are known and the resonance frequency can be reliably calculated regardless of the tracking error, we can use Eqs. (4) and (8) to calculate a normalized tracking error for each pixel during a scan. In Fig. 4, we plot the obtained values for drive amplitude and amplification



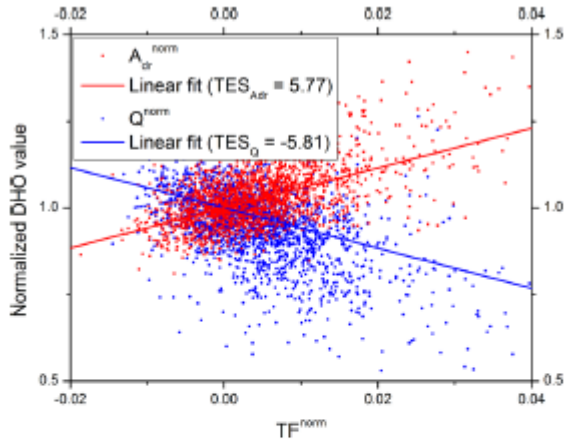


FIG. 4. Experimental tracking error sensitivity of drive amplitude and amplification factor obtained for  $\text{LiNbO}_3$ .

factor versus the normalized tracking error. In this plot, each data point represents a single pixel. The data are, of course, affected by noise, but still show a clear correlation, which can be described with a linear fit. The data and fit function have been normalized to the fit value for zero tracking error, meaning that the slope of the fit is the experimental tracking error sensitivity. The experimental tracking error sensitivities obtained for the normalized amplitude and for the amplification factor show practically the same absolute value, but

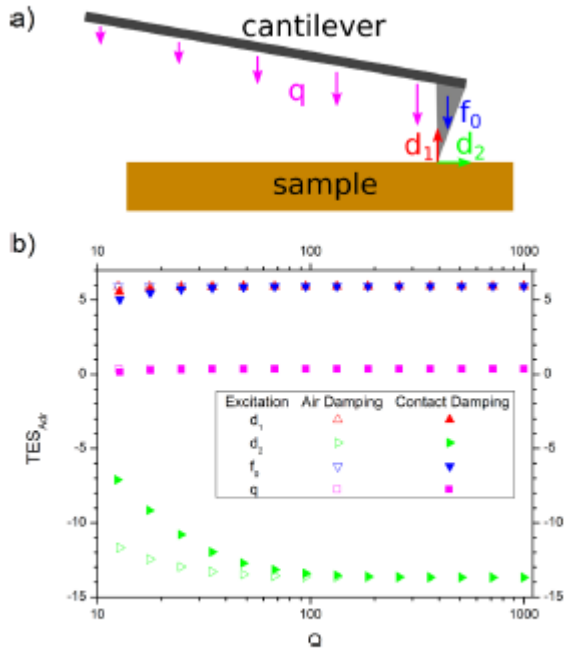


FIG. 5. (a) Illustration of the cantilever excitation types within the model: vertical sample displacement  $d_1$ , longitudinal sample displacement  $d_2$ , local electrostatic force  $f_0$ , and distributed electrostatic load  $q$ . For details on the model, see Ref. 10. (b) Influence of damping type and amplification factor  $Q$  on the tracking error sensitivity of the drive amplitude.

opposite sign. This is in excellent agreement with the results from simulated resonance curves. For obtaining statistically more significant data, we averaged the experimental tracking error sensitivity over 14 images, resulting in a tracking error sensitivity of  $6.00 \pm 0.44$  for the drive amplitude and  $-6.13 \pm 0.46$  for the amplification factor. In the DART analysis of the simulated resonance curves, we find a tracking error sensitivity of 4.40 for the drive amplitude and  $-4.40$  for the amplification factor. So there is good qualitative agreement between simulation and experiments, but there is a discrepancy in the absolute values. This is understandable since minor differences between our model and the experiment are also evident in the resonance curves in Fig. 1.

### Tracking error sensitivity in simulations with different sets of parameters

In order to better understand the origin of the influence of tracking errors on the DHO parameters, we simulated the tracking error sensitivity for different sets of parameters. We limit our discussion to the tracking error sensitivity of the drive amplitude, since the TES for the amplification factor differs only in sign, whereas the drive phase and resonance frequency are hardly affected by tracking errors. Figure 5 shows the influence of the excitation type, damping type, and damping strength on the tracking error sensitivity. The tracking error sensitivity is practically independent of damping type and damping strength, except for strongly damped systems. The excitation type, on the other hand, does influence the tracking error sensitivity. The model used covers the four possible excitation types in PFM and ESM: (i) vertical sample displacement  $d_1$ , (ii) longitudinal sample displacement  $d_2$ , (iii) local electrostatic force  $f_0$ , and (iv) distributed electrostatic load  $q$ .

The tracking error sensitivity also depends on the ratio between contact stiffness and lever stiffness, as shown in Fig. 6. This ratio changes the lever shape, which is well established theoretically and experimentally.<sup>12–16</sup> The tracking error sensitivity is very high at a stiffness ratio of

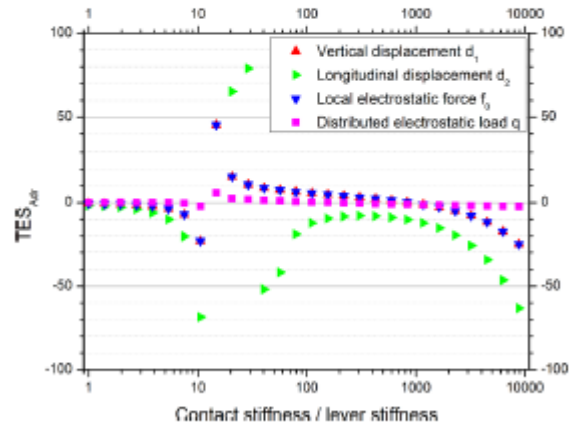


FIG. 6. Tracking error sensitivity of the drive amplitude for different ratios of vertical contact stiffness and lever stiffness. The longitudinal contact stiffness was always 85% of the vertical contact stiffness.

about 10. At this ratio, the lever shape is characterized by a very small slope at the position of the tip, and therefore the measured signal is close to zero.<sup>11,17</sup> This provides strong indication that deviations of the resonance curve from the DHO model are closely related to changes in the lever shape. This conclusion is supported by the fact that parameter variations not changing the lever shape do not change the tracking error sensitivity either, see the [supplementary material](#). We further note that the point and direction of the excitation play an important role. In the simulations, the tip-sample contact is modeled with both a vertical and a longitudinal spring-dashpot element and, in general, vertical and longitudinal contact dynamics mix. It is therefore not surprising that the two vertical excitation types, vertical sample motion  $d_1$ , and local electrostatic force  $f_0$  give identical results, whereas the longitudinal sample motion  $d_2$  differs strongly (Fig. 5). The non-local electrostatic load  $q$  is less influenced by the contact mechanics at the tip and shows a very small tracking error sensitivity (Fig. 5). Additional simulations for higher

bending modes and other parameter variations are found in the [supplementary material](#), but do not change the overall picture.

#### Influence of tracking errors on ESM images of $\text{LiCoO}_2$

In the following, we discuss the influence of tracking errors on ESM images obtained on a polycrystalline  $\text{LiCoO}_2$  sample.  $\text{LiCoO}_2$  is a mixed ionic-electronic conductor and is used as cathode material in lithium-ion batteries. Figure 7 shows the relevant measured and calculated parameters. The average excitation frequency  $\bar{f}_{\text{Exc}}$  barely tracks the resonance frequency. Nevertheless, the resonance frequency can still be determined in a reliable fashion, and we can calculate the tracking error using Eq. (4). We can then compare the tracking error image with the drive amplitude image and with the amplification factor image, and we can analyze correlations between these quantities. On the crystallite marked by the red circle, there are clear correlations between these

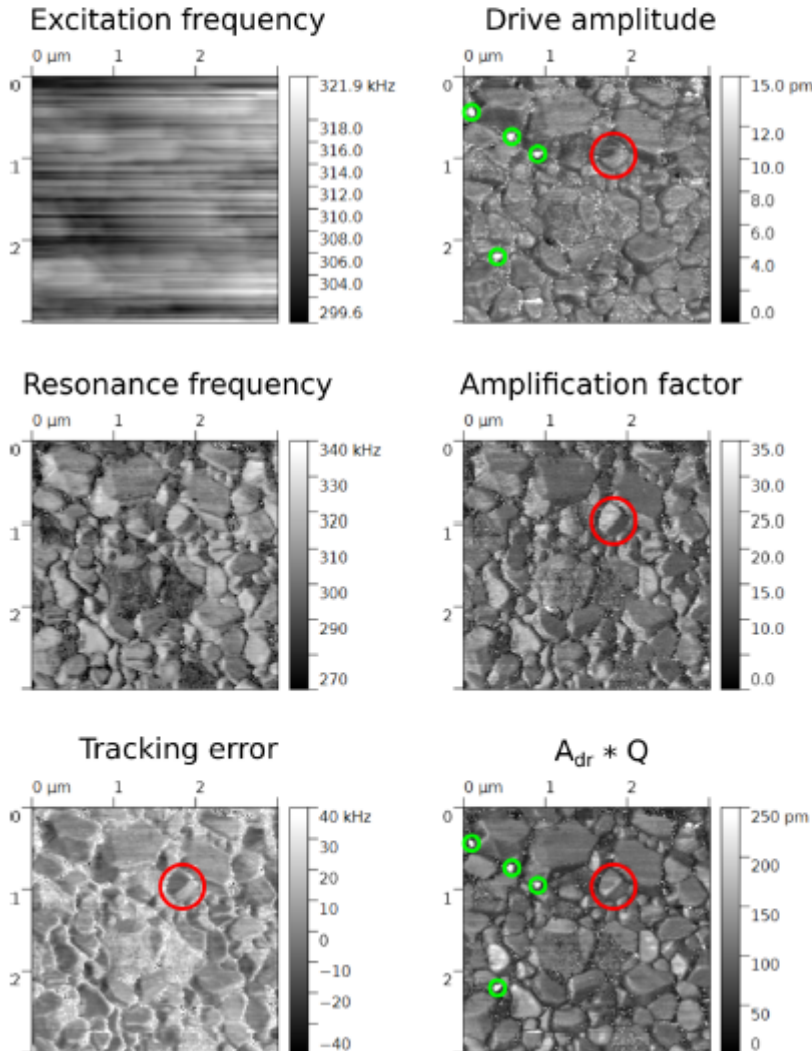


FIG. 7. DART-ESM measurement on  $\text{LiCoO}_2$ .

quantities, and we can therefore conclude that the apparently inhomogeneous drive amplitude across this crystallite is caused by a tracking error artifact.

We now further test the prediction that the tracking error sensitivities of drive amplitude and amplification factor should have the same value but opposite sign. If the crystallite has the same excitation strength everywhere, then both the sum and the product of drive amplitude and amplification factor should also be constant, even in the presence of small tracking errors. Since drive amplitude and amplification factor have different physical units, they cannot be added without normalization, which would be cumbersome and maybe erroneous. Thus, we choose the product as a simpler test. In the marked crystallite, we see that the product of drive amplitude and amplification factor is approximately constant, supporting the fact that the apparent difference in drive amplitude is a tracking error artifact.

On the other hand, there are also features on the sample which show higher drive amplitude, but no correlation with tracking error or frequency, as marked in green. Here, the drive amplitude is genuinely higher than for the rest of the sample. Therefore, in order to extract reliable information from ESM images, it is important to calculate a tracking error image and study correlations with the obtained DHO parameters.

In order to reduce tracking errors as much as possible, low scan rates on the polycrystalline sample should be chosen, ideally well below  $1 \mu\text{m/s}$ .<sup>18</sup> This leads to longer measurement times, but has the additional benefit that in the case of good tracking, the measured amplitudes  $A_1$  and  $A_2$  at the two probe frequency are high, which improves the signal-to-noise ratio. A brief discussion on the effect of noise is given in the [supplementary material](#).

## CONCLUSIONS

We have shown that the DHO model does not provide a perfect description of experimental contact resonance curves. In particular, there are discrepancies at the fringes of the resonance peak. These deviations cause errors in the calculated DHO parameters, if the average excitation frequency does not coincide with the resonance frequency. On both the piezoelectric  $\text{LiNbO}_3$  and the mixed conducting  $\text{LiCoO}_2$  sample, the calculated drive amplitude increases with increasing tracking error, while the opposite is observed for the calculated amplification factor. Consequently, the product of drive amplitude and amplification factor is virtually independent

of the tracking error. In order to analyze the influence of tracking errors on ESM images, it is important to calculate a tracking error image and to analyze correlations between the tracking error image and the DHO parameter images.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

See [supplementary material](#) for (i) a discussion on possible cross correlation effects between tracking error and drive amplitude, (ii) simulated tracking error sensitivities for other sets of parameters, and (iii) a discussion on the influence of noise on the calculated DHO parameters.

## ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the financial support within the LOEWE program of excellence by the Federal State of Hessen (Project initiative STORE-E).

- <sup>1</sup>U. Rabe, S. Amelio, E. Kester, V. Scherer, S. Hirsekorn, and W. Arnold, *Ultrasonics* **38**, 430 (2000).
- <sup>2</sup>S. Jesse, B. Mirman, and S. V. Kalinin, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 22906 (2006).
- <sup>3</sup>N. Balke, S. Jesse, A. N. Morozovska, E. Eliseev, D. W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R. E. Garcia, N. Dudney, and S. V. Kalinin, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 749 (2010).
- <sup>4</sup>S. Jesse and S. V. Kalinin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 464006 (2011).
- <sup>5</sup>S. Jesse, S. V. Kalinin, R. Proksch, A. P. Baddorf, and B. J. Rodriguez, *Nanotechnology* **18**, 435503 (2007).
- <sup>6</sup>B. J. Rodriguez, C. Callahan, S. V. Kalinin, and R. Proksch, *Nanotechnology* **18**, 475504 (2007).
- <sup>7</sup>A. Gannepalli, D. G. Yablon, A. H. Tsou, and R. Proksch, *Nanotechnology* **22**, 355705 (2011).
- <sup>8</sup>S. M. Yang, L. Mazet, M. B. Okatan, S. Jesse, G. Niu, T. Schroeder, S. Schumm-Chardon, C. Dubourdieu, A. P. Baddorf, and S. V. Kalinin, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 252902 (2016).
- <sup>9</sup>Y. Rho, *Solid State Ionics* **151**, 151 (2002).
- <sup>10</sup>S. Bradler, S. R. Kachel, A. Schirmeisen, and B. Rölting, *J. Appl. Phys.* **120**, 165107 (2016).
- <sup>11</sup>S. Bradler, A. Schirmeisen, and B. Rölting, *J. Appl. Phys.* **122**, 65106 (2017).
- <sup>12</sup>U. Rabe, K. Janser, and W. Arnold, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 3281 (1996).
- <sup>13</sup>U. Rabe, J. Turner, and W. Arnold, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **66**, S277–S282 (1998).
- <sup>14</sup>P. A. Yuya, D. C. Hurley, and J. A. Turner, *J. Appl. Phys.* **109**, 113528 (2011).
- <sup>15</sup>G. Stan and S. D. Solares, *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 278 (2014).
- <sup>16</sup>R. Wagner, J. P. Killgore, R. C. Tung, A. Raman, and D. C. Hurley, *Nanotechnology* **26**, 45701 (2015).
- <sup>17</sup>N. Balke, S. Jesse, P. Yu, C. Ben, S. V. Kalinin, and A. Tselev, *Nanotechnology* **27**, 425707 (2016).
- <sup>18</sup>V. Lushita, S. Bradler, B. Rölting, and A. Schirmeisen, *J. Appl. Phys.* **121**, 224302 (2017).